

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio por microscopía electrónica de defectos producidos  
por irradiación de aluminio con iones y electrones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María del Carmen Gómez Giráldez**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318134

ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE DEFECTOS  
PRODUCIDOS POR IRRADIACION DE ALUMINIO CON IONES Y ELECTRONES

X-53-314730-0

MEMORIA

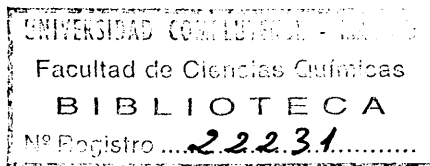
QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA

MARIA DEL CARMEN GOMEZ GIRALDEZ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
BIBLIOTECA



MADRID, 1975

## INDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	7
CAPITULO 1. INTRODUCCION	9
CAPITULO 2. CONSIDERACIONES PREVIAS Y CALCULOS TEORICOS	13
2.1 Irradiación con iones.	13
2.1.1 Penetración de los iones y propiedades de las cascadas.	15
2.1.2 Irradiación de aluminio con iones oro.	18
2.1.3 Formación de lazos de dislocación.	20
2.2 Irradiación con electrones	21
2.2.1 Producción de defectos.	22
2.2.2 Irradiación de aluminio con electrones.	23
2.2.3 Mecanismo de aglomeración.	24
2.2.4 Trabajos realizados sobre el tema.	27
CAPITULO 3. TECNICAS EXPERIMENTALES	29
3.1 Preparación de muestras.	29
3.2 Irradiación	32
3.2.1 Irradiación con iones.	32
3.2.2 Irradiación con electrones.	33
3.3 Microscopía electrónica.	35
3.3.1 Observación de las muestras.	35
3.3.2 Contraste de difracción.	35
3.3.3 Contraste de lazos de dislocación.	38
3.3.4 Contraste de pequeños aglomerados.	40
3.3.5 Estereoscopía.	41
3.3.6 Medidas cuantitativas de tamaños y densidades.	43

CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON IONES	45
4.1 Influencia de la dosis.	46
4.2 Forma y naturaleza de los defectos.	47
4.3 Distribución de tamaños.	47
4.4 Distribución en profundidad.	48
4.5 Eficiencia de aglomeración.	49
 CAPITULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON ELECTRONES A TEMPERATURA AMBIENTE.	51
5.1 Contraste de los defectos.	52
5.2 Determinación del vector de Burgers.	63
5.3 Distribución en espesor.	73
5.4 Influencia de la dosis.	78
5.5 Eficiencia de la aglomeración.	81
5.6 Naturaleza de los defectos.	86
5.7 Crecimiento y tamaños.	89
5.8 Capa de óxido de la superficie.	93
5.9 Influencia de la orientación.	95
5.10 Irradiación en fronteras de grano.	97
5.10.1 Subfronteras y fronteras de inclinación.	97
5.10.2 Fronteras de macla.	103
 CAPITULO 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON ELECTRONES A ALTAS TEMPERATURAS.	111
6.1 Generalidades.	111
6.2 Naturaleza y carácter de los lazos de dislocación.	115
6.3 Densidad de lazos de dislocación.	115
6.4 Crecimiento y tamaños.	121
6.5 Recocidos postirradiatorios.	127

<b>CAPITULO 7. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS DE LA IRRADIACION</b>	
<b>CON IONES.</b>	<b>131</b>
7.1 Influencia de la capa de óxido.	131
7.2 Formación de los aglomerados.	131
7.3 Factor de producción.	132
7.4 Forma de los defectos.	133
7.5 Eficiencia de la aglomeración.	134
 <b>CAPITULO 8. INTERPRETACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LA</b>	
<b>IRRADIACION CON ELECTRONES</b>	<b>135</b>
8.1 Aglomeración de intersticiales.	135
8.2 Nucleación a temperatura ambiente.	139
8.3 Nucleación a otras temperaturas.	145
8.4 Formación y características de los lazos de dislocación.	146
8.5 Crecimiento y saturación.	149
8.6 Eficiencia de la aglomeración.	153
8.7 Influencia de la superficie.	154
8.8 Recocidos postirradiatorios.	155
8.9 Influencia de la orientación.	157
8.10 Comportamiento de las fronteras de grano frente a los defectos puntuales.	158
 <b>CAPITULO 9. CONCLUSIONES</b>	<b>161</b>
9.1 Irradiación con iones.	161
9.2 Irradiación con electrones.	162
 <b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>165</b>



## AGRADECIMIENTOS

En estas líneas deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos los compañeros de los laboratorios de Microscopía Electrónica y Difracción de Electrones de la Universidad Complutense de Madrid y del Instituto Max Planck de Stuttgart que con su colaboración han hecho posible la realización de este trabajo y muy especialmente a:

- Prof. Luis Brú, por el cariño e interés con que ha contribuido a mi formación científica y el continuo apoyo que me ha prestado desde que me inicié en la investigación,
- Dr. Manfred Rühle, por su inapreciable orientación y colaboración, valiosas discusiones y la cariñosa acogida que me ha dispensado en Stuttgart.
- Prof. Erich Gebhardt, por haberme aceptado en su Instituto y haber puesto a mi disposición todos los medios que he necesitado.
- Mercedes Martínez Clemente, por su auténtica amistad y compañerismo y sus interesantes sugerencias.
- Dr. Juan Manuel Rojo, quién me inició en estos problemas de irradiación, por todo lo que he aprendido de él, en fructíferas discusiones.
- Dr. Dietmar Keil, Hans Fischer, Dra. Nieves de Diego, Bernard Hertel, Dr. Kazuo Saito, Roberto González y José Victoria, excelentes compañeros, por sus valiosas colaboraciones.
- Julia Cereceda, por su incansable ayuda y apoyo en la composición y mecanografiado de esta memoria.

- Angelines Fernández por el trabajo fotográfico, al Servicio de Delineación y Departamento de Publicaciones de esta Facultad.
- Fundación Juan March, por una beca para estudios en el extranjero durante el curso 1972-73.
- Sociedad Max Planck de Alemania, por una beca durante el curso 1973-74.
- Finalmente quiero agradecer de un modo particular a mis padres, que con tanta ilusión me han apoyado para llevar este trabajo a feliz término.

C.G.G.



## INTRODUCCION

La investigación sobre la naturaleza de los daños producidos por las irradiaciones en los metales ha recibido en las dos últimas décadas un tremendo impulso. Ello ha sido posiblemente condicionado por el desarrollo reciente de la tecnología nuclear y la aplicación de la energía atómica a fines pacíficos. Con este motivo han sido y siguen siendo innumerables, los congresos y reuniones científicas realizados en los últimos años patrocinados por organismos nacionales e internacionales, como las Comisiones de Energía Atómica. Estas investigaciones han sido favorecidas por un paralelo avance en las técnicas de instrumentación científica. La disponibilidad de potentes aceleradores de partículas, reactores nucleares para la investigación y un excelente equipo experimental en general, permiten a los experimentos actuales un alto grado de precisión y posibilidades de control. Más recientemente, la comercialización de los microscopios electrónicos de alto voltaje, ha puesto al alcance de los investigadores un instrumento ideal para realizar irradiaciones de energía y dosis elevadas, pudiéndose observar y estudiar el material irradiado bajo las mismas condiciones en las que se produce la irradiación.

El interés de las irradiaciones en los metales no es solamente tecnológico. El fenómeno de la dispersión de partículas atómicas rápidas al atravesar la materia, ha sido, como es sabido, una de las fuentes de información más importante en lo que respecta a la constitución de los átomos. Desde los trabajos pioneros de Thompson y Lord Rutherford, el análisis de estos fenómenos ha ido progresando gradualmente. Recientemente, las experiencias de irradiación de cristales se ha convertido en uno de los métodos experimentales más utilizados en la física del estado sólido y más concretamente en el estudio de los defectos puntuales en los materiales cristalinos.

Cuando un átomo en el interior de un sólido recibe, al incidir sobre él un determinado tipo de radiación, una cantidad de energía mayor

de 1 eV , disipa esta energía en una serie de procesos de colisión con la materia que le rodea. Dependiendo de la cantidad de energía disponible, pueden desplazarse átomos a posiciones intersticiales en la red cristalina o arrancarse del material, si la colisión tiene lugar próximamente a la superficie del sólido (fenómeno de pulverización o *sputtering*). Los valores umbrales típicos de la energía necesaria para producir desplazamientos atómicos son del orden de 10 a 50 eV , dependiendo de las características de la partícula incidente y los átomos del sólido y de otros factores geométricos.

En el trabajo que presentamos, hemos irradiado aluminio con electrones de 200 keV y con iones de oro de 20 , 40 y 70 keV . La irradiación con electrones se ha realizado utilizando el propio haz del microscopio electrónico. Al ser el aluminio un metal ligero, la energía umbral de desplazamiento es muy pequeña, unos 16 eV , y pueden desplazarse átomos de su red con electrones de 165 keV , energías ya accesibles en microscopios casi convencionales.

En los dos tipos de experiencias realizadas, los proyectiles incidentes, electrones e iones pesados, producen en el cristal desplazamientos atómicos que dan lugar a defectos de Frenkel, es decir intersticiales y vacantes en igual número. La diferencia importante que existe entre ambos casos, radica en la diferente distribución espacial de los defectos puntuales en la zona irradiada.

Al irradiar con electrones de 200 keV , la energía comunicada al átomo de la red es escasamente superior al valor umbral de desplazamiento. En consecuencia, un electrón puede producir como máximo un par de Frenkel. La irradiación en el microscopio electrónico produce pares de Frenkel aislados distribuidos homogéneamente en todo el espesor del material atravesado por el haz.

En cambio, al irradiar con iones pesados un metal ligero, como en nuestro caso, la energía transferida en la primera colisión es aún suficiente para producir nuevos desplazamientos. Si las colisiones siguientes tienen lugar en un volumen reducido del cristal, se origina una cascada de desplazamientos, que se traduce en una zona rica en vacantes, alrededor de la cual se encuentran los intersticiales. La penetración

de los iones utilizados en la lámina cristalina es de unos cientos de angstroms, por lo que todos los defectos originados se localizan a esta distancia de la superficie de entrada de los mismos.

La observación al microscopio de las muestras irradiadas con los dos tipos de partículas permite identificar aglomerados de defectos puntuales que, en ambos casos, presentan un contraste de difracción parecido.

Nuestro trabajo ha consistido en controlar la producción de defectos por las irradiaciones y estudiar los mecanismos que conducen, en cada caso, a la nucleación y crecimiento de los aglomerados.

Sobre la irradiación con iones, hemos calculado teóricamente la profundidad de penetración de los proyectiles y los tamaños y posiciones de las cascadas de desplazamientos. Experimentalmente, hemos analizado la naturaleza de los aglomerados y su evolución con la dosis y energía de los iones. Ambos resultados contribuyen a una solución efectiva del problema, ya que la formación de aglomerados es una consecuencia directa de la producción de cascadas.

La irradiación con electrones presenta problemas más complicados en cuanto al mecanismo de nucleación. La distribución homogénea de defectos puntuales aislados hace necesario un proceso de difusión a largo alcance para formar aglomerados. A las temperaturas a las que hemos realizado nuestros experimentos, son varios los tipos de defectos móviles que pueden interaccionar entre sí y con la superficie de la muestra. La complejidad del problema y la diversidad de resultados obtenidos por otros autores, nos ha hecho prestar una especial atención a este estudio, que constituye la parte más extensa de nuestro trabajo.



## CONSIDERACIONES PREVIAS Y CALCULOS TEORICOS

### 2.1.- IRRADIACION CON IONES

Después de irradiar oro y cobre con iones de sus mismos materiales se han observado, por medio de la microscopía electrónica por transmisión, aglomerados de defectos puntuales en la forma de lazos planos de dislocación (Merkle, (1), Thomas y col. (2), Häusermann (3)). El análisis del contraste de los defectos (Wilkins (4) tras pequeñas dosis de irradiación, muestra que se trata de aglomerados de tipo vacante. Ello significa que cada lazo de dislocación observable representa el producto del colapso de la región rica en vacantes de una cascada de desplazamientos.

Experimentos similares se llevaron a cabo en aluminio (5),(6),(7), (8),(9) irradiando con iones de aluminio, encontrándose, en comparación con los resultados en oro y cobre irradiados con iones propios, diferencias notables:

- i) para la formación de aglomerados observables se requieren dosis de irradiación muy elevadas.
- ii) La densidad de los defectos es muy inferior a la dosis, en un factor del orden de 0,01 y no aumenta linealmente con ella.
- iii) Se encuentran lazos de dislocación formados por aglomerados de los dos tipos, intersticial y vacante.

Para intentar explicar estos resultados hemos calculado teóricamente los tamaños y las estructuras de las cascadas que son de esperar en cada uno de los casos. (Sigmund y Sanders (10), Seeger (11), von Jan (12). En la Fig. 2.1 se presenta un esquema con los resultados de estas evaluaciones para proyectiles de 30 KeV de energía.

## TAMAÑOS DE LAS CASCADAS

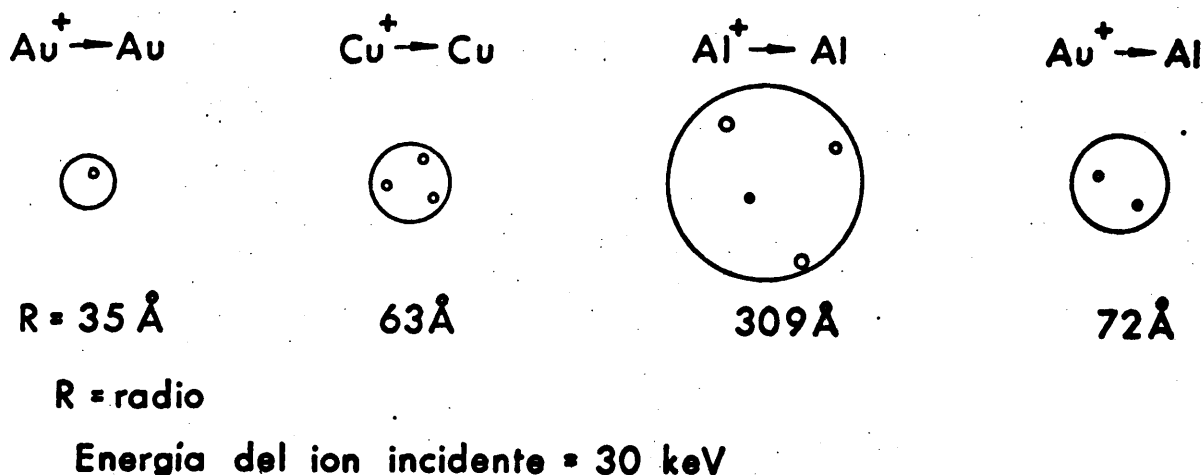


Fig. 2.1.- Radios de las cascadas producidas con diferentes tipos de irradiaciones con iones.

Como puede apreciarse en los cálculos que se representan en la Fig. 2.1, las cascadas producidas en aluminio al irradiar con iones aluminio son mucho mayores que las producidas en oro o cobre irradiados con sus mismos respectivos materiales. Por esta razón, la densidad de los defectos puntuales en el volumen de la cascada en aluminio es muy pequeña. Asimismo, como consecuencia de esta pequeña densidad de defectos no existe separación entre una zona densa en vacantes y el resto de los intersticiales. De todos estos argumentos sacamos como resultado que los defectos observables en aluminio irradiado con iones ligeros (5), (6), (7), (9) no se han formado espontáneamente durante la irradiación, sino en un proceso posterior de difusión de defectos puntuales aislados.

Sin embargo, después de irradiar aluminio con proyectiles pesados ( $M_1 > M_2$ ) (aluminio irradiado con iones de oro), es de esperar, (Fig. 2.1) la formación de cascadas de pequeño volumen y alta concentración de defectos con un núcleo central de vacantes en el centro de la cascada. De forma análoga al caso del oro y del cobre, esta cascada podría transformarse por colapso en un lazo de dislocación de tipo vacante, ob

servable por microscopía electrónica.

Estos razonamientos nos llevaron a irradiar aluminio con oro, con el objeto de comprobar las predicciones teóricas clarificando así, el problema de las irradiaciones de iones sobre aluminio.

### 2.1.1.- *Penetración de los iones y propiedades de las cascadas.*

El estudio teórico de la penetración de iones o átomos neutros de gran energía en un material policristalino puede simplificarse asimilando el material a un cuerpo amorfo, relegando a segundo término los fenómenos de canalización y focalización originados por la estructura cristalina. Estos fenómenos pueden tenerse en cuenta posteriormente si lo precisan las condiciones experimentales.

Aún así y admitiendo simplificaciones de otro tipo, el estudio de las colisiones atómicas en el interior de un material presenta como es sabido dos problemas básicos: el primero es el de la elección de un potencial interatómico adecuado, y el segundo la aplicación de una teoría que permita describir el fenómeno con las necesarias aproximaciones matemáticas que hagan factible la resolución del problema. (Bohr (13), ha demostrado que este tipo de problema puede resolverse distinguiendo entre dos tipos de colisiones, las electrónicas y las nucleares, partiendo de la teoría clásica de la dispersión de partículas.

La teoría iniciada por Bohr (13) y continuada por Lindhardt y col. (14), (15), (16) ha dado lugar a un modelo que permite abordar muy sistemáticamente este tipo de problemas de penetración de partículas en la materia. Es el llamado modelo de Sigmund y col. (17), desarrollado y corregido más recientemente por Winterborn, Sigmund y Sanders (18).

En este apartado queremos indicar lo más escuetamente posible las líneas generales de este modelo para dejar clara la forma en que hemos llegado a los resultados teóricos que exponemos en el apartado (2.1.2).

Si  $M_1$  y  $E$  son la masa y la energía del ión incidente y  $M_2$  la

masa del átomo del sólido bombardeado, la aplicación de las leyes de conservación para el choque elástico entre dos partículas nos lleva a la expresión:

$$T = T_m \sin^2 \theta/2 \quad ; \quad T_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E = \gamma E \quad |2.1|$$

en la que  $T$  es la energía transferida por el ión al átomo del sólido o primario, llamada también energía de retroceso y  $T_m$  el valor máximo de esta energía.  $\theta$  es el ángulo de dispersión en el sistema del centro de masas.

Introduciendo un potencial de apantallamiento de Coulomb del tipo de Thomas-Fermi para la interacción entre el ión y el átomo, Lindhard y col. (16) dedujeron la siguiente forma aproximada para la sección eficaz diferencial de la colisión:

$$d\sigma = \pi a^2 \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}) \quad |2.2|$$

en la que

$$t = \epsilon^2 \frac{T}{T_m} \quad \text{y} \quad \epsilon = \left( \frac{M_2 E}{M_1 + M_2} \right) \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)^{-1} \quad |2.3|$$

siendo  $Z_1$  y  $Z_2$  los números atómicos respectivos del proyectil y del átomo bombardeado,  $a$  el radio de pantalla y  $e$  la carga del electrón

$$a = 0,8853 a_0 Z^{-1/3} \quad |2.4|$$

donde

$$Z^{2/3} = Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \quad \text{y} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad |2.5|$$

el radio del átomo de Bohr.

La función  $f(t^{1/2})$  ha sido calculada por Lindhard y describe la dispersión para todos los ángulos y energías posibles y para distintos pares ión-átomo, según los valores de  $t$ .



$$f(t^{1/2}) = \lambda_m t^{1/2-m} \quad [2.6]$$

Se ha comprobado (Lindhard y col. (14), (15), (16)) que  $m = \frac{1}{3}$  es una aproximación excelente para pequeños valores de  $t$ ,  $m = \frac{1}{2}$  es una aproximación razonable en general, y  $m = 1$ , que es el caso de dispersión de Rutherford, es apropiado para  $t \gg 1$ . En general (2.6) describe aproximadamente la dispersión por un potencial de la forma  $V(r) \propto r^{-1/m}$ .

Nosotros hemos tomado el valor  $m = \frac{1}{3}$  para los cálculos de las irradiaciones de oro sobre aluminio y  $m = \frac{1}{2}$  para los de aluminio sobre aluminio.

El alcance de los proyectiles o profundidad de penetración de los iones incidentes en el material puede calcularse por medio de la integral

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{N \cdot S(E)} \quad [2.7]$$

en la que  $N$  es el número de centros dispersores o átomos por unidad de volumen y  $S(E)$  es la sección eficaz de frenado. Esta sección eficaz engloba dos términos aditivos que consideran las pérdidas de energía del ión incidente por interacciones con los electrones y con los núcleos del material en el que penetra. Esta sección eficaz de frenado se calcula a partir de la sección eficaz del choque (2.2). Para facilidad de cálculo, Lindhard y col. introducen una expresión adimensional del alcance, en función del valor adimensional reducido de la energía (Ec. 2.3)

$$\rho(\epsilon) = \int_0^\epsilon \frac{d\epsilon}{S(\epsilon)} \quad [2.8]$$

Esta estimación del alcance se realiza de una forma aproximada, ya que se presupone implícitamente que la trayectoria del ión incidente es prácticamente una línea recta. La distribución de alcances de proyectiles en el material bombardeado puede determinarse con más precisión por medio de una ecuación íntegro-diferencial del tipo de las del transporte, que presentan una gran complejidad matemática (15). Sin

embargo, Lindhard y col. demostraron que por medio de (2.8) se obtiene una buena aproximación siempre que  $M_1 > M_2$ .

La profundidad media del daño producido tanto por los iones incidentes como por los átomos primarios del metal bombardeado coincide con el centro de la cascada de desplazamientos. Este valor puede calcularse por medio de la teoría de Lindhard y col. (15) a partir de la ecuación integral de la distribución espacial de energía depositadas en las colisiones de iones y primarios con los átomos de la red hasta llegar al reposo, que permite a su vez determinar el volumen de la cascada. En las referencias (14), (15), (18) puede encontrarse información detallada del planteamiento y métodos de resolución de las ecuaciones integrales de las que pueden calcularse las distribuciones de energía disipada así como la distribución de alcances de los iones incidentes. Las referencias (17), (18), (19) presentan las soluciones numéricas de los programas realizados para resolver por métodos de computación las ecuaciones citadas, para distintas combinaciones de proyectiles y materiales bombardeados.

#### 2.1.2.- Irradiación de aluminio con iones oro

Para la irradiación de aluminio con iones de oro, en que la relación  $M_1/M_2 = 0,137$  y el exponente  $m$  en la ecuación (2.2) de la sección eficaz vale  $1/3$  si  $E < 200$  keV, es de esperar, de acuerdo con los cálculos de Winterbon y col. (19), que los proyectiles desplacen de sus posiciones muchos átomos de aluminio, dejando en su lugar una zona rica en vacantes. El alcance de los proyectiles es superior a la profundidad media del daño o centro de la cascada. En la tabla 2.1 se exponen los valores de los alcances, centros y radios de las cascadas calculados de acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior. También hemos calculado los valores correspondientes a estas mismas magnitudes para el caso de la irradiación de aluminio con iones aluminio de las mismas energías.

En los cálculos realizados no se ha considerado la influencia de la estructura regular de la red cristalina en el tamaño y la concentración de defectos, ya que en el modelo teórico aplicado se supone una

TABLA 2.1

Valores calculados de los alcances y propiedades de las cascadas

	Energía E keV	m	Alcance Å	x Å	R Å	T <sub>max</sub> /T
Au → Al	70	1/3	299	183	127	0,424
	40	1/3	201	123	89	
	20	1/3	130	79	55	
Al → Al	70	1/2	1172	937	746	1
	30	1/2	523	418	309	

x = centro de la cascada

R = Radio de la cascada

distribución al azar de los átomos. También se supone en los cálculos que la temperatura de irradiación es de 0K. A elevadas temperaturas es de esperar que los defectos en la cascada se puedan reestructurar o puedan emigrar. Ambos efectos afectan ligeramente las cantidades calculadas de la tabla (2.1).

Si suponemos, de acuerdo con Kinchin y Pease (20) que

$$v_a = \frac{E}{2E_d} \quad |2.9|$$

es el número de pares de Frenkel formados, siendo E la energía del proyectil y  $E_d$  la energía umbral de desplazamiento, el número de pares de Frenkel que sobreviven a la posible recuperación es

$$v_0 = \eta_a \cdot v_a \quad |2.10|$$

siendo  $\eta_a$  la eficiencia de desplazamientos (Robinson (21)). El número de defectos puntuales que se aglomeran para formar lazos de dislocación observables es

$$v_d = \rho_d \cdot v_0 \quad |2.11|$$

en donde el factor  $\eta_d$  es la eficiencia de aglomeración (Torrens y Robinson (22), Dqran y Barnett (23) .  $\eta_a$  ha sido determinado por simulación con computadores, de una cascada de desplazamientos en una red estática con vibraciones térmicas (22) y también para una cascada donde se consideró la emigración de vacantes e intersticiales (23). De acuerdo con ello, los valores de  $\eta_a$  y  $\eta_d < \eta_a$  resultaron ser muy pequeños. En la irradiación de aluminio con iones oro a temperatura ambiente se espera que

$$\eta_d \leq 0,05$$

es decir, que el número de defectos que se aglomeran es del orden del 5% del número de los que sobreviven a la recuperación espontánea.

### 2.1.3.- Formación de lazos de dislocación

Por medio de la teoría general de defectos puntuales en cristales, sabemos que cuando existen varias vacantes situadas suficientemente próximas, la energía del sistema se reduce si estas vacantes se asocian para formar un aglomerado. A partir de un determinado número de vacantes, se demuestra que el lazo de dislocación es una configuración con menor energía de formación que el aglomerado tridimensional (24).

La estructura espacial de las cascadas de desplazamientos, tal y como suponemos se forman al irradiar aluminio con oro, está formada fundamentalmente por una zona central rica en vacantes (25). Esta estructura se origina debido a la propagación dinámica de los intersticiales en las direcciones compactas de la red cristalina y a las colisiones focalizadas (26). Ambos procesos evitan la recombinación de los intersticiales con sus respectivas vacantes y favorecen la estabilidad de la vacante múltiple central, que, de acuerdo con el párrafo anterior, conduce a la formación de un aglomerado.

## 2.2.- IRRADIACION CON ELECTRONES

La utilización de electrones de cierta energía para producir defectos en los sólidos por irradiación presenta gran interés por las siguientes razones: 1) se puede obtener con gran facilidad un haz de electrones monocromático; 2) los electrones poseen un gran poder de penetración, por lo que la zona dañada es más extensa y para determinadas medidas más conveniente; 3) el tipo de defecto introducido es muy sencillo, simplificando notablemente las condiciones iniciales del problema y (4) no se introducen elementos extraños a los propios del cristal. A todas razones hay que añadir la gran ventaja que ofrece la reciente posibilidad, de irradiar la muestra *in situ* en el propio microscopio. En los microscopios electrónicos actuales, los electrones utilizados para la formación de la imagen pueden alcanzar energías tales que en la colisión de un electrón con un átomo de la red de muchos metales, pueden transmitir al átomo una cantidad de energía superior a la energía umbral de desplazamiento. Los defectos puntuales originados en estas colisiones pueden hacerse directamente visibles en el microscopio, siempre que tengan la posibilidad de aglomerarse.

La irradiación con electrones en el interior de un microscopio electrónico, ofrece en comparación con los otros métodos convencionales las siguientes ventajas:

- a) La aglomeración puede observarse directamente durante la irradiación.
- b) Los parámetros del experimento como dirección de incidencia del haz, energía, flujo de electrones y temperatura de irradiación, pueden variarse y controlarse con gran facilidad.
- c) Debido a la posibilidad de concentrar el haz en una superficie de la muestra de 2 a 5  $\mu$  de diámetro se puede conseguir una densidad de corriente electrónica muy alta, del orden de  $10^{20}$  e.seg<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>; que es mil veces mayor que la de los aceleradores de partículas convencionales,

d) si se irradia a baja temperatura, se pueden seguir los diferentes estadios de recuperación de los defectos a medida que se aumenta la temperatura.

### 2.2.1.- Producción de defectos

Al irradiar un cristal con electrones rápidos tienen lugar colisiones entre los electrones y los átomos de la red. En ellas, los electrones transmiten a los átomos una cantidad de energía  $T$ . Si la energía del electrón es  $E$  y consideramos el choque elástico (Thompson (24))

$$T(E, \theta) = T_m(E) \cos^2 \theta \quad |2.12|$$

siendo  $\theta$  el ángulo entre la dirección incidente del electrón y la dirección del movimiento del átomo después del choque.

Para un choque central  $\theta = 0$ , la energía máxima comunicada al átomo viene dada por

$$T_m = \frac{2E(E + 2 m_0 c^2)}{M c^2} \quad |2.13|$$

siendo  $m_0$  la masa en reposo del electrón,  $M$  la masa del átomo y  $c$  la velocidad de la luz. Como puede observarse hay que tener en cuenta los efectos relativistas.

Cuando  $T$  excede el valor umbral  $E_d$ , la concentración de átomos desplazados por unidad de tiempo, se puede calcular a partir de la sección eficaz  $\sigma$  del choque, por la expresión:

$$c = \sigma \cdot \phi \cdot N_d \quad |2.14|$$

en donde  $\phi$  es el flujo de electrones y  $N_d$  el número de átomos desplazados por cada primario.  $N_d$  viene dado por

$$N_d = 1 + \ln \frac{T_m}{2E_d} \quad \text{cuando} \quad T_m > 2E_d \quad |2.15|$$

La dispersión de electrones rápidos por los átomos ha sido estudiada por Mott y col. (27). Basándose en la teoría de Mott, con algunas aproximaciones, expresaron Mc Kinley y Feshbach (28) la sección eficaz del choque en la forma analítica:

$$\sigma = \frac{\pi Z^2 e^4}{m_0^2 c^4} \cdot \frac{1 - \beta^2}{\beta^2} \left| \left( \frac{E_d}{T_m} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{E_d}{T_m} + \frac{2\pi Z}{137} \left\{ \frac{E_d}{T_m} - 1 \right\} - \ln \frac{E_d}{T_m} \right| \quad |2.16|$$

siendo  $Z$  el número atómico del átomo bombardeado,  $e$  la carga del electrón  $\beta = \frac{v}{c}$  y  $v$  la velocidad del electrón. El mayor error realizable al aplicar esta expresión se debe al valor variable de la energía umbral de desplazamiento que es función de la dirección cristalina de incidencia. Ya que debido a que esta expresión está calculada para materiales amorfos, no se consideran las características de la canalización electrónica que es muy sensible a la orientación.

La secciones eficaces de dispersión de electrones por la mayoría de los elementos y para distintos valores de la energía umbral, han sido evaluados numéricamente por Oen (29) a partir de la expresión (2.16).

La energía media que adquieren los átomos primarios viene calculada por la expresión:

$$\bar{E} = \frac{E_d \cdot T_m}{T_m \cdot E_d} \cdot \ln \frac{T_m}{E_d} \quad |2.17|$$

La energía umbral de desplazamiento  $E_d$  depende de la dirección en la que es proyectado el átomo y en los metales cúbicos centrados en las caras es mínima para las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ . (30), (31). El valor de esta energía para el aluminio es según las determinaciones de Iseler y col. (32), alrededor de 16 eV, por lo que para transmitir esta energía, se necesitan, de acuerdo con (2,13) como mínimo, electrones con una energía de 166 keV.

### 2.2.2.- Irradiación de aluminio con electrones

El aluminio, por ser un metal muy ligero, necesita relativamente poca energía para ser desplazado de su posición en la red, en comparación

con el resto de los metales. Es por ello que no se necesitan microscopios de voltajes muy altos para producir defectos visibles. Esta razón y la que el número de átomos desplazados por colisión con un electrón de 200 keV no excede a la unidad nos ha decidido a realizar la mayor parte de nuestro estudio irradiando con electrones de 200 keV.

En la tabla (2.2) presentamos los valores de las energías máximas transferidas a un átomo de aluminio por electrones de distintas energías.

TABLA 2.2

E (keV)	150	175	200	300
T <sub>m</sub> (eV)	14,3	17,1	19,9	32,4

El valor de la sección eficaz para electrones de 200 keV y energía umbral de desplazamiento de 16 eV, se obtiene aplicando la expresión (2.16), resultando ser de 8,7 barns. Por lo que de (2.14), para  $N_d = 1$  y un flujo típico  $\phi$  de  $6 \cdot 10^{19}$  electrones/cm<sup>2</sup>.seg, la concentración de átomos desplazados por segundo es

$$c = \sigma \cdot \phi \cdot N_d = 5,2 \times 10^{-4}$$

Teniendo en cuenta que la densidad de átomos en aluminio es  $N = 6,02 \times 10^{22}$  el número de átomos desplazados con este flujo es

$$n = 3,1 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^3 \cdot \text{seg}$$

### 2.2.3.- Mecanismo de aglomeración

Según hemos visto en los apartados anteriores, los defectos formados por la irradiación con electrones en aluminio son pares de Frenkel, es decir vacantes e intersticiales aislados, distribuidos al azar por la zona irradiada. La aglomeración de estos defectos puntuales para producir lazos observables, se origina mediante un mecanismo de di-



fusión. Es decir, que son las vibraciones térmicas de la red que favorecen la movilidad de vacantes e intersticiales.

Es sabido que la emigración de los defectos puntuales producidos por la irradiación, se estudia analizando la resistencia eléctrica del material irradiado a baja temperatura, midiendo las variaciones de resistividad de la muestra cuando crece regularmente la temperatura mediante un recocido isocrono, que pone de manifiesto los distintos estadios de recuperación de la resistividad.

En la Fig. 2.2 se presenta el espectro de recuperación del aluminio irradiado con neutrones rápidos, según datos obtenidos por Burger y col. (33). Puede observarse que a 300 K, es decir en la zona que normalmente se denomina estadio III, se presenta una total recuperación de la resistividad residual. Este es un hecho comprobado en aluminio para todos los tipos de irradiaciones. Ello significa que en el alu

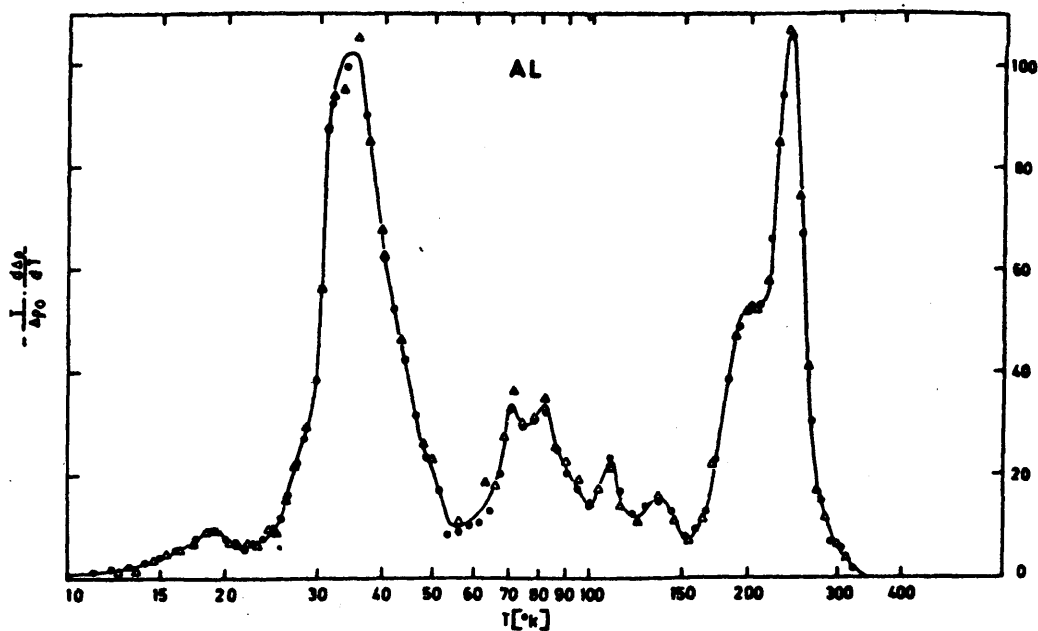


Fig. 2.2.- Espectro de recuperación de la resistividad en aluminio irradiado con neutrones (34).

minio, el estadio IV asociado en otros metales a la migración de vacantes (Schilling y col. (34)) se desplaza a temperaturas inferiores, coincidiendo con el estadio III.

Para la interpretación de los procesos migratorios de defectos puntuales que dan lugar al estadio III de la recuperación de la resistividad se han propuesto diversos modelos teóricos que han dado lugar a controversias entre varios autores. Sin embargo, para el caso del aluminio no ha lugar a discrepancias debido a las características de su espectro de recuperación. Lwin y col. (35) obtuvieron como resultados que el estadio III en el aluminio sigue un proceso de difusión de segundo orden con la energía de activación  $E_{III} = 0,62 \pm 0,04$  eV y debido a que esta energía de activación concuerda con la medida en experimentos de templado, puede concluirse que el estadio III en aluminio se debe a la migración de vacantes.

De acuerdo con estos datos, nos encontramos con que a la temperatura ambiente a la que hemos realizado las irradiaciones, el proceso de aglomeración se debe a un mecanismo de difusión bastante complejo ya que tanto intersticiales como vacantes son móviles.

Las reacciones que pueden experimentar ambos defectos en su difusión por el material son las siguientes:

- a)  $i + v \rightarrow 0$  . Aniquilación mútua, por recombinación de un intersticial con una vacante.
- b)  $i + i \rightarrow 2i$  . Asociación de dos intersticiales, formando un di-intersticial, defecto menos móvil que el intersticial, que según algunos autores (36), (37) puede ser un núcleo estable de aglomerado.
- c)  $v + v \nrightarrow 2v$  . Formación de divacante, cuya movilidad es muy superior a la de la vacante.
- d)  $ni + i \nrightarrow (n+1)i$  y  $nv + v \nrightarrow (n+1)v$  . Ser absorbidos por un lazo de dislocación ya creado, contribuyendo a su crecimiento o a la reacción inversa de decrecimiento.
- e) Ser absorbidos por la superficie u otro sumidero presente en la zona irradiada como dislocaciones o fronteras de grano.

La interacción de todas estas posibles reacciones es la que da lugar a la distribución final observada experimentalmente, determinando la nucleación y el crecimiento de los aglomerados. La interpretación de los resultados experimentales puede realizarse aplicando un modelo teórico, basado en las ecuaciones de difusión de los tres tipos de defectos móviles, vacante, divacante e intersticial. Un modelo teórico basado en la teoría de reacciones químicas, ha sido propuesto por Brown y col. (36). La aplicación de este modelo a oro irradiado con electrones ha permitido estimar la velocidad del intersticial, el tiempo de nucleación y la eficiencia de la irradiación. Posteriormente este modelo ha sido revisado por Makin (37) y Norris (38). Más recientemente, el crecimiento de lazos de intersticiales a temperaturas a las que vacantes e intersticiales son móviles ha sido explicado por Urban y Wilkens (39), aplicando un modelo de difusión.

En las líneas anteriores y en los modelos citados, solo se consideran las reacciones de defectos puntuales que dan lugar a una nucleación homogénea. Sabido es el importante y confuso papel que desempeña la presencia de impurezas en la red cristalina, por lo que puede ocurrir que la nucleación de un aglomerado se deba a la asociación impureza-defecto como núcleo estable. Para la diferenciación de ambos tipos de nucleación, recurriremos a los resultados experimentales.

#### 2.2.4.- Trabajos realizados sobre el tema

Los primeros estudios sobre defectos en metales producidos en un microscopio de alto voltaje fueron realizados por Makin (40) en aluminio y cobre. A continuación informaron Ipohorski y Spring (41) de la formación de lazos de intersticiales muy grandes, de hasta 1  $\mu\text{m}$  de diámetro, al irradiar cobre bajo determinadas condiciones. En níquel, se han publicado trabajos realizados por Urban y col. (42, 43), Urban (44, 45, 46) y Norris (38, 47, 48), que abarcan el estudio de la formación de lazos de dislocación de distintos tipos, en función del grado de pureza del material y en un amplio intervalo de temperaturas, incluyendo irradiaciones a bajas temperaturas ( $T \approx 8 \text{ K}$ ) (Urban (49)).

Posteriormente al trabajo de Makin sobre aluminio con 600 keV ,

Wolfenden (50) ha realizado irradiaciones con electrones de 200 keV sobre aluminio de distinta pureza y sometido a distintos tratamientos previos, como templado, irradiación con neutrones e implantación de gases. Sin embargo, es un estudio muy cualitativo, cuyo análisis no es lo suficientemente completo como para llegar a resultados definitivos. Las investigaciones de Shiraishi y col. (51), (52), (53) concluyen que los defectos en aluminio irradiado con electrones de 1 MeV a temperatura ambiente son de naturaleza vacante. Estos autores presentan una detallada discusión sobre la nucleación y el crecimiento de los lazos. Sus resultados se pusieron en duda debido a que en otros metales cúbicos centrados en las caras como oro (54), (55) y cobre (40), (41) no se presentaba el mismo fenómeno. En estos metales, los lazos de dislocación formados en el rango de temperaturas equivalentes al aluminio respecto a la movilidad de la vacante, son de tipo intersticial. Por este motivo, Kiritani y col. (56) realizaron el mismo experimento, refutando los resultados anteriores y confirmando que los lazos de dislocación en aluminio también son de tipo intersticial.

A resultado análogo, respecto al tipo de lazo, llegaron Chen y col. (57) al irradiar aluminio con electrones de 200 keV. Estos autores analizaron el efecto de la superficie, el espesor de la muestra, la orientación del cristal, el contenido de impurezas y la temperatura. En su publicación se examina la aplicación del modelo de Brown y col. (36) a la interpretación de los resultados experimentales.

La complejidad del problema es grande debido a la cantidad de parámetros en juego. Por otro lado, la literatura existente es escasa debido en parte a la novedad de las técnicas aplicadas. Ambas razones hacen que el estudio por microscopía electrónica de los defectos producidos por la irradiación de electrones en los metales, presente un campo de trabajo de gran interés y posibilidades. Es por ello por lo que hemos estimado necesaria la puesta en práctica de experimentos nuevos y muy controlados que no han sido aun realizados y comprobar otras experiencias con el propósito de clarificar los resultados conseguidos hasta ahora. Con estos experimentos y con la interpretación que damos de ellos esperamos haber logrado poner en claro algunas de las incógnitas que presentaba el problema de la difusión y aglomeración de los defectos puntuales producidos en aluminio irradiado con electrones.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

## 3.1.- PREPARACION DE MUESTRAS

El material utilizado para las irradiaciones con iones ha sido aluminio comercial de pureza nominal 99,999% . Las irradiaciones con electrones se han realizado sobre aluminio con distintos grados de pureza, a saber:

Material A : 99,9998%

Material B : 99,99%

Material C : 99%

Un análisis espectroscópico cualitativo y comparativo del tipo de impurezas metálicas contenido en cada uno de los tres materiales, dió el resultado que se expone en la siguiente tabla.

TABLA 3.1

Material	Fe	Cu	Mg	Si	K	Ca	Ti	Mn	V
A	++	++	+	++	+	+			
B	+++	++	++	++	++	+			
C	++++	++	++	++	++	+	+	+++	+++

La mayor parte de los experimentos se han realizado con el material A , de mayor pureza. Los otros dos se han analizado solamente en algunos casos con el objeto de considerar si la presencia de impurezas origina variación en los resultados.

El material fue laminado hasta un espesor de 0,1 mm . Para evitar la penetración de impurezas durante el laminado, es conveniente efectuar éste por el método del *sandwich* que consiste en introducir en la lámina

dora el material del que se va a extraer la muestra. El análisis espectroscópico del material laminado por este método y por los procedimientos normales reveló que el material laminado normalmente presentaba un elevado contenido en hierro. Esto no sería problema ya que el hierro no penetra en el material en zona que posteriormente no sea arrancada por el pulido electrolítico, pero no se puede descartar la presencia en el material laminado normalmente de elementos ligeros que pueden difundirse por todo su espesor y provenir de aceites o compuestos orgánicos presentes en la laminadora. Estas precauciones sólo son importantes cuando el contenido de impurezas del material irradiado puede jugar un papel primordial en la interpretación de los resultados. Esto sólo ocurre en los experimentos de irradiación con electrones.

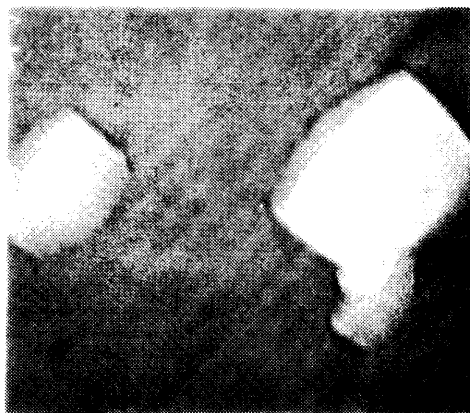
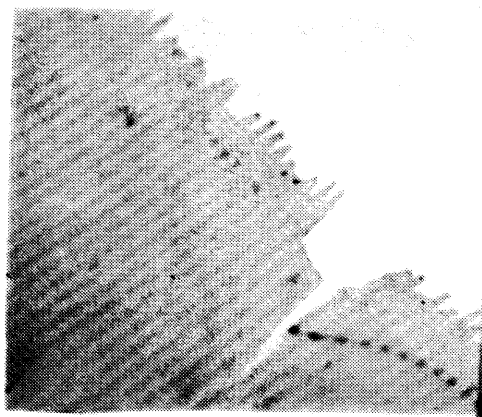
A continuación se taladra mecánicamente la lámina formando discos de 2,5 a 3 mm de diámetro, según las limitaciones impuestas por los portamuestras en los que se van a realizar los experimentos. Seguidamente se recristalizan (Mughrabi (58)) los pequeños discos en atmósfera de aire a una temperatura de unos 500°C, ya que como es sabido la oxidación del aluminio consiste en la formación de una delgada capa superficial de óxido que impide la penetración del oxígeno en todo el material (59).

Previamente a la irradiación y a la observación en el microscopio, las muestras recocidas fueron adelgazadas electrolíticamente. Para ello se utilizaron las técnicas convencionales de pulido electrolítico de metales (Tegart (60)). Estas técnicas presentan en algunos casos, problemas de reproducibilidad. La que consideramos más eficiente para aluminio consta de dos partes. En la primera fase del pulido se hace incidir sobre ambas caras de la muestra un chorro de ácido nítrico al 10%, manteniendo una diferencia de potencial entre la muestra y la fuente de ácido de 100 voltios. De esta forma se reduce el espesor en la parte central de la muestra en unas pocas micras, tomando ésta la forma aproximada de una lente divergente. En la segunda fase del pulido, se sumerge la muestra en una solución de ácido perclórico 20% y metanol 80% manteniendo la solución a 0°C y estableciendo entre la muestra y un cátodo de aluminio una diferencia de potencial de unos 8 voltios. El pulido es en esta segunda fase, homogéneo, pero debido a la forma de lente di-

vergente que posee la muestra, se produce un pequeño agujero en la parte central. En este momento y con rapidez ha de sacarse la muestra del baño ácido y lavarla con agua destilada y metanol.

En los bordes del orificio formado con la técnica de adelgazamiento descrita, se obtienen zonas transparentes a los electrones, si la operación se realiza con éxito. El aluminio posee distancias de extinción muy grandes ( $856 \text{ \AA}$  para  $\vec{g} = (200)$  y  $200 \text{ KeV}$ ) por lo que con potenciales de aceleración de  $200 \text{ KV}$  pueden los electrones atravesar espesores de hasta  $6000 \text{ \AA}$ . Los tamaños de los granos observados son muy grandes, de hasta  $100 \text{ micras}$ , por lo que se puede considerar el material monocristalino para los efectos del estudio de los fenómenos de irradiación. Los granos cristalinos estaban diversamente orientados aunque las orientaciones más comunmente encontradas han sido las  $\{100\}$  y  $\{110\}$ .

Las orientaciones de los granos cristalinos pueden modificar las condiciones del pulido. Por este motivo y por otros parámetros no fácilmente controlables, se obtiene a veces un pulido muy deficiente. En algunos casos hemos observado canales en la superficie de la muestra formados por un pulido preferente en ciertas direcciones y que presentan una imagen al microscopio semejante a franjas de Moiré (Fig. 3.1). Muy a



Figs. 3.1 y 3.2.- Muestra de alguna de las irregularidades que se presentan en el pulido del aluminio.

menudo se encuentran cuadrados perfectos (Fig. 3.2) y otras figuras de ataque superficiales, debidas posiblemente también a pulido en direcciones preferentes o a la presencia de dislocaciones helicoidales.

Sin embargo, los problemas de más importancia que pueden surgir en esta primera fase de la preparación de muestras son los de la formación de películas superficiales que aparecen durante la anodización, y la posible penetración de impurezas durante el pulido. El primero puede resolverse ya que estas películas suelen hacerse visibles al microscopio y las muestras pierden mucha nitidez. Son debidas a condiciones de pulido inadecuadas y en el peor de los casos su presencia se pondría de manifiesto al observar en estéreo una dislocación en una muestra con la superficie marcada. El segundo problema es más complejo y daremos cuenta de él en el capítulo (5) dedicado a los resultados experimentales.

### 3.2.- TECNICAS DE IRRADIACION

#### 3.2.1.- Irradiación con iones

Las muestras adelgazadas electrolíticamente fueron irradiadas a temperatura ambiente, con iones oro de energías 20 , 40 y 70 KeV . El flujo de iones utilizado fue alrededor de  $10^9$  iones. $\text{cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$  y las dosis totales oscilaron entre  $\sim 5 \times 10^{10}$  y  $2 \times 10^{12}$  iones. $\text{cm}^{-2}$  .

En la Fig. 3.3 se muestra el esquema del acelerador de iones utilizado. El metal en nuestro caso oro, se evapora en un horno eléctrico T

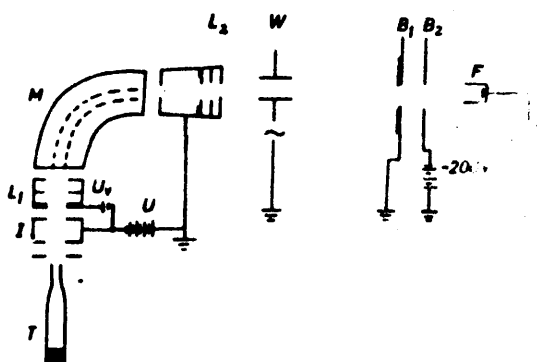


Fig. 3.3.- Esquema del acelerador de iones.

cuyas paredes interiores se encuentran recubiertas de grafito. Los átomos del vapor desprendido se ionizan en la cámara I por medio de elec-



trones energéticos acelerados por un potencial  $U$ . El haz de iones así obtenido es entonces preacelerado hasta unos  $100 \text{ eV}(U_V)$  y focalizado con una lente electromagnética  $L_1$ . A continuación se hace pasar por un separador magnético que lo libera de impurezas tales como otros iones cuya relación carga-masa ( $e/m$ ) es distinta. Finalmente se acelera el haz hasta obtener la energía deseada y se focaliza de nuevo con una segunda lente  $L_2$  antes de incidir sobre la muestra.

Para medir el flujo y determinar la dosis, se utiliza una caja de Faraday, sobre la que se encuentra situada la muestra  $F$ . Esta va unida a un electrómetro provisto de un registrador adecuado. Para evitar el error en la medida de la corriente de iones, debida a la emisión de electrones secundarios, se sitúa frente a la muestra un diafragma  $B_2$  a un potencial negativo de  $-200$  voltios. El diafragma  $B_1$ , unido a tierra, lleva una pantalla fluorescente para poder observar el haz de iones durante el centrado a través de una ventana lateral que posee el cañón. Dos placas horizontales sometidas a una tensión alterna de  $50$  Herz y otras dos verticales, alimentadas con una tensión de frecuencia elevada permiten, homogeneizar la intensidad sobre la superficie limitada por el diafragma  $B_1$ . El vacío en el aparato es de  $10^{-8}$  torr.

### 3.2.2.- Irradiación con electrones

Todas las irradiaciones con electrones se han realizado utilizando el propio haz del microscopio electrónico, un JEM 200 A con potencial acelerador de  $200 \text{ KV}$ .

El microscopio JEM 200 A se encuentra provisto de equipo de anti-contaminación, portamuestra de calentamiento y dispositivos goniométricos de inclinación-rotación, pudiendo inclinar la muestra hasta  $30^\circ$  y de doble inclinación que permite inclinar hasta  $60^\circ$ . El grado de vacío en el cañón de electrones era de  $2-3 \times 10^{-7}$  Torr y en la cámara de la muestra de menos de  $5 \times 10^{-6}$  Torr.

Las variaciones de flujo para la irradiación se obtienen aumentando la emisión de electrones del filamento del microscopio. Los valores

de los flujos instantáneos con los que hemos trabajado oscilan entre  $\phi_{\min} = 0,5 \times 10^{19}$  electrones.cm<sup>-2</sup>.seg<sup>-1</sup> y  $\phi_{\max} = 18 \times 10^{19}$  electrones.cm<sup>-2</sup>.seg<sup>-1</sup> operando para la irradiación con flujos inferiores en condiciones normales de observación y para los flujos superiores irradiando sin diafragma condensador. El flujo que se alcanza en cada experimento depende considerablemente de la colocación del filamento y del estado de alineación del microscopio. También puede variarse el flujo por unidad de superficie de una forma continua, accionando sobre la corriente de las lentes condensadoras que producen variaciones del tamaño del *spot*. Sin embargo es aconsejable trabajar con el condensador enfocado de forma que el *spot* presente una superficie mínima, ya que de esta manera se puede controlar el valor del flujo para dosis elevadas y mejorar las condiciones de reproductibilidad del experimento.

Para la medida de la corriente de electrones que incide sobre la muestra, utilizamos una caja de Faraday conectada a un electrómetro digital de gran precisión. Esta caja está situada en la parte inferior del microscopio, a la altura de las placas fotográficas. La distribución de la densidad de electrones en una sección recta del haz tiene la forma de una campana de Gauss. El valor máximo y la anchura de la curva de Gauss puede variarse de la forma indicada en el párrafo anterior.

Las irradiaciones a altas temperaturas y los recocidos de las muestras se han realizado utilizando el portamuestras de calentamiento. La temperatura en este portamuestras se determina por medio de la curva de calibrado que suministra el fabricante para cada portamuestras. La estabilización de la temperatura deseada al calentar es muy rápida, no ocurriendo lo mismo al enfriar, en que puede durar varias horas. La elevación de la temperatura debida al calentamiento de la muestra durante la irradiación ha sido calculada teóricamente por Fischer (61) habiendo obtenido una elevación no muy considerable, del orden de 10 a 20 grados; sin embargo esta elevación puede ser mucho mayor si el contacto entre la muestra y el portamuestras no es muy bueno.

Las irradiaciones destinadas a medidas cuantitativas se han realizado siempre en condiciones dinámicas de difracción, ya que según Shoaib y Segall (62) el daño producido por la irradiación puede depen

der de las desviaciones del ángulo de Bragg, asimismo, en todos los estudios realizados se ha irradiado sobre la misma orientación cristalina, para evitar la influencia que presenta la dirección de incidencia de los electrones sobre el cristal en el daño ocasionado (63),(64).

### 3.3.- MICROSCOPIA ELECTRONICA

#### 3.3.1.- Observación de las muestras

Las muestras irradiadas en el acelerador de iones fueron examinadas a continuación en un microscopio electrónico JEM 200 A operando a 150 KeV y en un Siemens Elmiskop operando a 125 KeV .

Las muestras irradiadas con electrones se examinaron en el mismo microscopio electrónico en el que fueron irradiadas, inmediatamente después a la irradiación y con el flujo mínimo de electrones necesario para la observación.

Para la interpretación de las observaciones por microscopía electrónica por transmisión se emplearon las técnicas que describiremos en los próximos apartados de este capítulo.

#### 3.3.2.- Contraste de difracción

La técnica más generalizada para analizar defectos cristalinos en microscopía electrónica por transmisión es la del contraste de difracción. En las líneas siguientes haremos un resumen escueto de esta técnica con el objeto de dejar clara su aplicación para interpretar los resultados experimentales de este trabajo.

Un haz de electrones monocromático al incidir sobre una muestra cristalina se desdobra como es sabido, en un haz transmitido con la misma dirección que el incidente y varios haces difractados por los planos del cristal (Hirsch y col. (65)). La dirección de los haces difractados depende del espaciado de los planos cristalinos que producen la

difracción, de acuerdo con la ecuación de Bragg. Las variaciones de intensidad que presentan estos haces a la salida del cristal son función del espesor del mismo y de la dirección cristalográfica del haz incidente.

Si los planos cristalinos presentan cualquier tipo de distorsión o defecto, la intensidad de los haces difractados por esos planos, se encuentra alterada debido a que las condiciones de difracción en las proximidades del defecto han variado. Estas variaciones de intensidad de los haces a la salida del cristal son las que dan lugar a las imágenes de contraste, imágenes que por lo general no tienen por qué coincidir con la forma geométrica sencilla del defecto en el cristal. La teoría del contraste de difracción se ocupa del estudio de la correspondencia existente entre un defecto cristalino y las variaciones de intensidad de los haces electrónicos originados por el campo de deformación creado por dicho defecto en la red.

Según los conocimientos actuales, bajo condiciones de difracción de dos haces, se obtienen imágenes de contraste bien definidas. Esto significa que el haz de electrones primario, descrito por una onda plana, incide con tal ángulo sobre el cristal, que sufre una reflexión de Bragg fuerte por una determinada familia de planos cristalinos. Esta reflexión viene descrita por el vector de difracción  $\vec{g}$ , que es perpendicular a los planos reflectantes y tiene por módulo el inverso del espaciado de estos planos. En condiciones de difracción de dos haces el haz de electrones se propaga en la lámina cristalina en la forma de dos ondas de Bloch con vectores de onda  $\vec{k}$  ligeramente diferentes (Howie (66), Wilkens (67)). La diferencia  $\Delta\vec{k}$  de estos dos vectores de onda es igual al inverso de la distancia de extinción  $\xi_g$ , que es un parámetro característico de la sustancia y de los planos reflectantes, así como de la energía de los electrones. La desviación de las condiciones de difracción de la posición exacta de Bragg, se mide por el llamado error de excitación normalizado  $\vec{w} = \vec{s} \cdot \xi_g = \vec{g} \cdot \Delta\theta \cdot \xi_g$  siendo  $\Delta\theta$  la desviación angular del ángulo exacto de Bragg.

Las micrografías obtenidas en condiciones de difracción de dos haces; es decir en las que  $w = 0$ , son las llamadas imágenes dinámicas

cuando  $w \geq 1$ , las imágenes obtenidas se llaman cinemáticas. En este caso, la distancia de extinción efectiva viene dada por (Hirsch y col. (65))

$$\xi_g^w = \xi_g / \sqrt{1 + w^2}$$

Para calcular el contraste en una red cristalina deformada por la presencia de defectos, se utiliza la aproximación de la columna (68). En esta aproximación se supone que, debido a que el ángulo de Bragg  $2\theta$  es muy pequeño, la intensidad en un punto dado de la imagen sólo viene determinada por las condiciones de difracción en una columna estrecha paralela al haz de electrones.

Admitiendo la aproximación de la columna, el cálculo del contraste de difracción en la aproximación de dos haces se realiza resolviendo numéricamente las ecuaciones diferenciales que describen la dispersión de las dos ondas de Bloch dentro del cristal debida a la distorsión introducida por el defecto (66), (67). En ellas, el defecto cristalino viene caracterizado por su campo de desplazamientos y la variación del mismo en la dirección de incidencia de los electrones.

A medida que aumenta la energía del haz de electrones incidente, nos alejamos más de las condiciones de dos haces; ya que aumenta el número de familias de planos cristalinos que se aproximan a la condición de Bragg. En este caso, es necesario resolver las ecuaciones del contraste con un número  $N$  de funciones de Bloch, tantas como sea el número de haces difractados que consideremos. Esta generalización no hace más que complicar la matemática del problema.

Los cálculos teóricos realizados teniendo en cuenta el fenómeno descrito, permiten interpretar las observaciones al microscopio, identificando la imagen observada con el correspondiente defecto de la red que la ha originado.

### 3.3.3.- Contraste de lazos de dislocación

La teoría del contraste de difracción citada ha sido aplicada con gran éxito a la determinación de las características de los lazos de dislocación de diámetros  $d > \xi_g$ . Las mas importantes son el plano del lazo, el vector de Burgers del mismo y su naturaleza intersticial o vacante. El vector de Burgers se determina facilmente con el criterio (65) de que para  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  el lazo no presentà contraste.

Si se forma la imagen con un error de excitación  $\vec{s} \neq 0$  (condiciones cinemáticas) la posición de la imagen de la dislocación, no coincide con el centro del perfil del contraste (Hirsch y col. (65)). La línea de contraste se desplaza hacia la posición del campo de deformación que reduce localmente el error de excitación  $\vec{s}$ . Este criterio se utiliza para diferenciar la naturaleza del lazo. Si el plano del mismo se encuentra inclinado respecto al plano de la imagen, las partes de mayor inclinación, presentan una línea de contraste más fina que las que se encuentran aproximadamente paralelas al plano de la imagen. La normal al lazo  $\vec{n}$  se define de forma que el ángulo entre  $\vec{n}$  y la dirección del haz de electrones incidente  $\vec{k}$  sea siempre agudo. Hay pues dos posibles orientaciones:

$$(i) \vec{g} \cdot \vec{n} < 0 \quad \text{y} \quad (ii) \vec{g} \cdot \vec{n} > 0$$

De la propiedad citada del contraste de dislocaciones se deduce que la línea de contraste se puede encontrar a) *fuera*-contraste exterior o b) *dentro*-contraste interior, de la proyección del lazo.

En la Fig. 3.4 se presenta un diagrama que ilustra la influencia de la naturaleza intersticial o vacante de un lazo y su sentido de inclinación, sobre el tamaño del contraste.

Como puede observarse en la Fig. 3.4, dos lazos de dislocación de distinta naturaleza, dan lugar a un mismo contraste interior a las líneas de sus proyecciones sobre el plano imagen, cuando sus planos tienen distinto sentido de inclinación. La determinación de este sentido puede realizarse inclinando la muestra un ángulo suficientemente grande y ob-

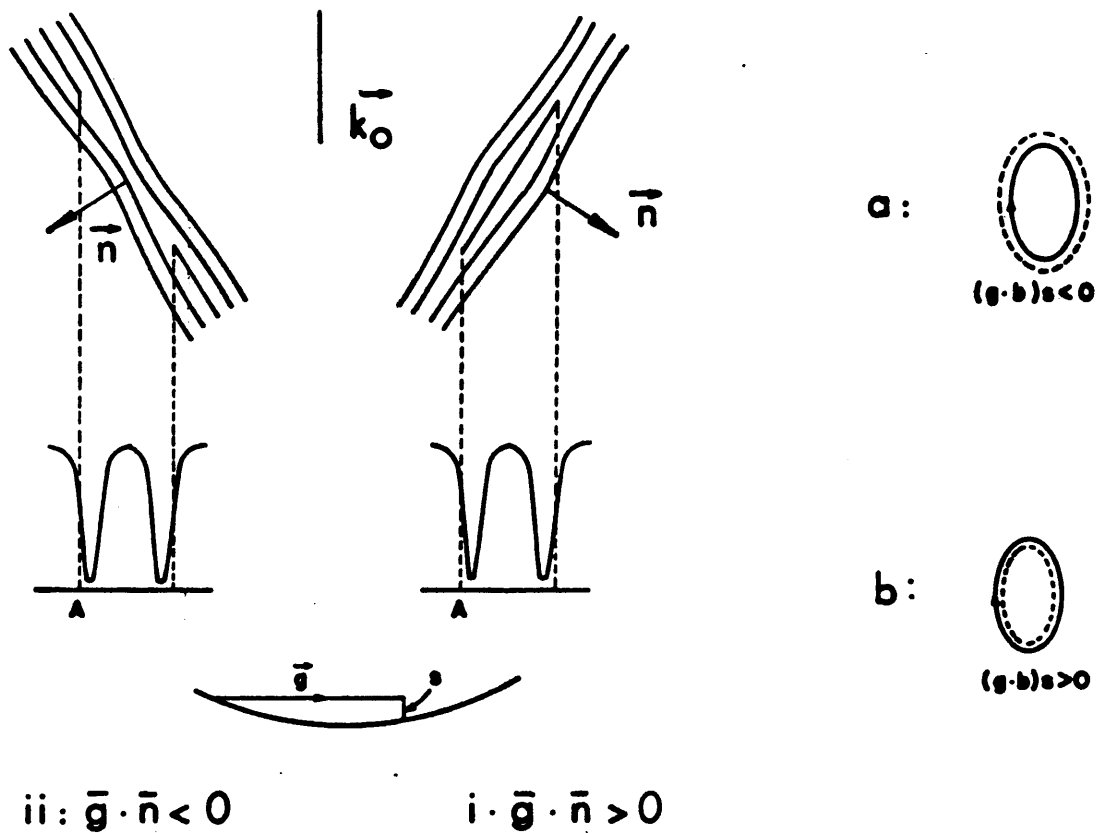


Fig. 3.4.- Contraste de lazos de dislocación.

servando la variación de la anchura de la proyección, o también en observaciones estereoscópicas. Nosotros hemos empleado este segundo método.

Cambiando el sentido del vector difracción  $\vec{g}$  a  $-\vec{g}$ , o el del vector de desviación  $\vec{s}$  en la Fig. 3.4 se obtiene un contraste exterior a la proyección del lazo. El sentido de  $\vec{s}$  se determina según la posición de las líneas de Kikuchi con relación a los puntos de Bragg en el diagrama de difracción. En la práctica, es conveniente trabajar con  $s > 0$ , y cambiar el sentido del vector  $\vec{g}$ , ya que para  $s < 0$  la absorción es más intensa.

Combinando los casos (i) e (ii) para la orientación del plano del lazo y los (a) y (b) para la posición de la línea de contraste, en el caso  $s > 0$ , se obtiene la siguiente regla de diferenciación:

- |           |   |                                     |
|-----------|---|-------------------------------------|
| (i) + (a) | o | (ii) + (b) : Lazo de vacantes       |
| (i) + (b) | o | (ii) + (a) : Lazo de intersticiales |

Estas reglas sólo son aplicables si el vector de Burgers  $\vec{b}$  es perpendicular al lazo,  $\vec{b} \parallel \vec{n}$ , en el caso en que esto no ocurra son necesarias ciertas correcciones (Maher y Eyre (69)). En el trabajo que hemos realizado, prácticamente todos los defectos originado son lazos de Frank, con vectores de Burgers perpendiculares a su plano por lo que no consideramos oportuno citar las excepciones a la regla de diferenciación dada.

### 3.3.4.- Contraste de pequeños aglomerados

Los aglomerados o lazos de dislocación de tamaños  $\sim 150 \text{ \AA}$ , pequeños comparados con la distancia de extinción  $\xi_g$ , no son resolubles geométricamente en la micrografía, presentando una imagen más confusa. Para la determinación de sus características es necesaria, dentro de la teoría que estamos glosando, una interpretación más detallada del contraste de difracción.

En condiciones dinámicas de dos haces, un pequeño centro de deformación (lazo de dislocación) que se encuentre suficientemente próximo a una de las superficies de la muestra (de 1 a  $1,5 \xi_g$ ) produce una figura característica de contraste. Esta figura consiste en general, en una elipse negra-blanca NB. La orientación de la figura NB se caracteriza por el vector  $\vec{T}$  que tiene la dirección del centro del lóbulo negro al centro del blanco.

En los últimos años las propiedades de estas figuras NB han sido estudiadas experimentalmente y analizadas con paralelos cálculos de contraste (Rühle (73),(74)). Como resultado se llegó a que las propiedades de las figuras NB dependen del tipo de centro de deformación y de su orientación y posición dentro de la lámina cristalina. Del estudio de las figuras NB se puede obtener la siguiente información:

- a) Diferenciar entre lazos planos de dislocación y centros de de-



formación de un lazo de dislocación presenta direcciones preferentes y la dirección del vector de contraste  $\vec{T}$  depende de la orientación y del vector de Burgers del lazo. Si se varía la dirección de  $\vec{g}$ , la dirección de  $\vec{T}$  permanece aproximadamente la misma, mientras que si se trata de un defecto con simetría esférica,  $\vec{T}$  es siempre paralelo o antiparalelo a  $\vec{g}$  (70).

- b) Determinar la dirección del vector de Burgers  $\vec{b}$  de los pequeños lazos (71),(72). La dirección de  $\vec{T}$  corresponde a la proyección de  $\vec{b}$  sobre el plano de la imagen.
- c) Diferenciar entre centros de compresión o lazo de vacantes y centro de dilatación o lazo de intersticiales (73),(74),(75). El signo del producto escalar  $\vec{g} \cdot \vec{T}$  oscila con la posición en profundidad del lazo en la lámina y depende de la naturaleza del defecto. Estas oscilaciones en profundidad del signo de  $\vec{g} \cdot \vec{T}$  definen las capas  $L_1, L_2, \dots$  que se describen detalladamente en las referencias (75),(76). Por lo tanto, para diferenciar entre lazos de vacantes y de intersticiales es necesario conocer la posición exacta del aglomerado. Para su determinación son necesarias las técnicas de estereoscopia a las que nos referiremos en la siguiente sección.

### 3.3.5.- Estereoscopia

Para analizar la naturaleza intersticial o vacante de los lazos de dislocación, así como para determinar su distribución en profundidad y conocer con mayor precisión el espesor de las muestras, son necesarias técnicas de estereoscopia aplicadas a la microscopia electrónica. Un tratamiento teórico de esta técnica y sus posibilidades ha sido realizado por Nankivell (79). La aplicación de esta técnica al estudio de los pequeños aglomerados en metales irradiados la realizaron por primera vez Diepers y Diehl (77),(78) y la precisión teórica (80) y experimental (78) de las medidas de profundidad realizadas con esta técnica han probado ser suficientemente buenas para distinguir entre aglomerados de vacan

tes y de intersticiales.

Para la observación en estéreo se precisa formar dos imágenes cinemáticas de la misma zona de la muestra inclinadas entre sí. Primero se forma una imagen dinámica ( $w = 0$ , defectos con contraste NB), a continuación se aumenta el error de excitación hasta que los defectos presenten un contraste definido de puntos negros. Se inclina después la muestra un ángulo  $2\theta$ , tomando como eje de inclinación el vector  $\vec{g}$  de la difracción más intensa y una vez formada la imagen de los mismos defectos en condiciones semejantes a las anteriores, es decir con el mismo error de excitación, se toma la segunda fotografía. Bajo condiciones dinámicas o casi dinámicas, la posición del centro de la parte negra del contraste NB es muy sensible a las condiciones exactas de difracción. Por esta razón, ambas fotografías deben tomarse en condiciones cinemáticas, ya que sólo así el centro del punto negro de contraste corresponde a la posición real del defecto en la lámina.

Las dos fotos se estudian con la ayuda de un visor estereoscópico. Para hacer medidas cuantitativas es necesario marcar una de las superficies de la muestra con islas de oro evaporado. Este marcaje debe hacerse previamente a la irradiación utilizando el método de decoración frecuentemente aplicado en nuestro laboratorio (81). La cantidad de material evaporado debe ser tan pequeña que sólo forme pequeñas islas de diámetro menor de  $50 \text{ \AA}$  y de espesor inferior a  $15 \text{ \AA}$ . La superficie marcada sirve de referencia para las medidas de profundidad de cada defecto en la muestra. El valor real  $h$  de su posición respecto a la superficie, se calcula a partir del medido  $P$ , con el dispositivo acoplado al visor estereoscópico, aplicando la ecuación clásica de paralaje

$$h = \frac{P}{2M \sin \theta}$$

donde  $M$  es el aumento total de las micrografías y  $2\theta$  el ángulo de inclinación entre ambas. El valor de  $2\theta$  debe elegirse en cada caso en función del espesor total aproximado de la muestra y del aumento. Al determinar los posibles errores cometidos con esta técnica (82) se observa, que el más importante proviene de la medida del ángulo de inclinación, que debe realizarse con mucha precisión. El mejor sistema consiste en de

terminar las orientaciones precisas de las dos micrografías, respecto al haz de electrones incidente, analizando las líneas de Kikuchi de los diagramas de difracción, y calcular el ángulo entre ambas, sobre el mapa de Kikuchi de la estructura cristalina correspondiente (Thomas (83)). El de la Fig. 3.5 corresponde a la estructura cúbica centrada en caras del aluminio.

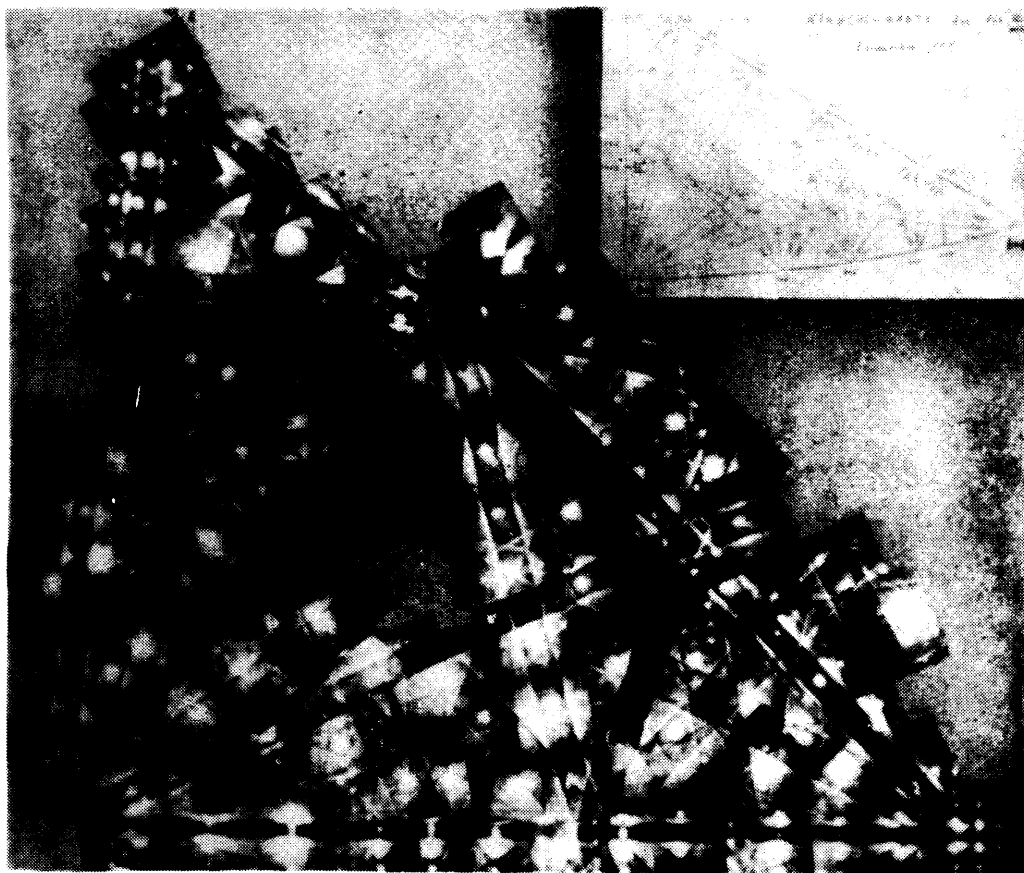


Fig. 3.5.- Mapa de Kikuchi correspondiente a la estructura cúbica centrada en caras.

#### 3.3.6.- *Medidas cuantitativas de tamaños y densidades.*

La obtención de medidas muy precisas de los tamaños y las densidades de los lazos de dislocación es de especial importancia para conseguir buenos resultados cuantitativos en la irradiación, concretamente para conocer el número de defectos puntuales que forman el lazo. En este capítulo vamos a citar las dificultades que existen y que hay que tener en cuenta a la hora de medir las imágenes de los lazos para controlar

los posibles errores.

En lazos grandes de dislocación no aparece practicamente este problema y su tamaño se mide tomando como diámetro del mismo el valor medio de las longitudes del eje mayor de la elipse, proyección del lazo sobre el plano imagen, medidas en las imágenes con contraste *dentro y fuera* . El valor medio de ambos contrastes coincide con el tamaño real del lazo.

Para los lazos de dislocación menores de 150 Å de diámetro, la relación teórica entre la anchura del contraste y el tamaño real del lazo no está completamente establecida. Sin embargo, los diámetros de los pequeños aglomerados se obtienen más exactamente midiendo los diámetros de los puntos negros de contraste observables en condiciones cinemáticas de difracción. La razón es que en este caso, comparado con las condiciones dinámicas, las figuras de contraste son menos sensibles a la posición en profundidad del defecto dentro de la lámina y al espesor de la misma. Sin embargo, aún en condiciones cinemáticas, la relación  $R = \frac{w}{d}$  entre la anchura del contraste  $w$  y el tamaño real del diámetro  $d$  , no es exactamente la unidad sino que es variable. Recientemente, Katerbau y col. (84) han realizado cálculos sobre este problema y estudiado las variaciones de  $R$  en función de la profundidad del defecto y del espesor de las muestras, parámetros difíciles de determinar durante el experimento, habiendo obtenido para  $R$  valores comprendidos entre 1,5 y 2,5 .

Un problema semejante se presenta en la medida de densidades, debido a que existen posiciones del defecto en la lámina para las cuales la intensidad del contraste es muy débil. (Rühle (74)) El error más pequeño se consigue no obstante observando en condiciones cinemáticas.

La dispersión inelástica de los electrones es un factor que puede afectar a las medidas de los diámetros y densidades, sobre todo en el aluminio que presenta una sección eficaz muy grande. Es por ello por lo que no es conveniente utilizar zonas gruesas de la muestra.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON IONES

El estudio más completo lo hemos realizado con las muestras irradiadas con iones de 70 keV . Solamente en algunas ocasiones se utilizaron energías de 20 y 40 keV .

Las muestras irradiadas fueron examinadas en el microscopio electrónico bajo diferentes condiciones dinámicas de difracción. En condiciones cinemáticas solamente son visibles los defectos de mayor tamaño. Las mejores condiciones de visibilidad aparecen en las zonas muy delgadas de la muestra en la región próxima a la parte oscura de las franjas de espesor de primer orden. En la Fig. 4.1 reproducimos la imagen de una

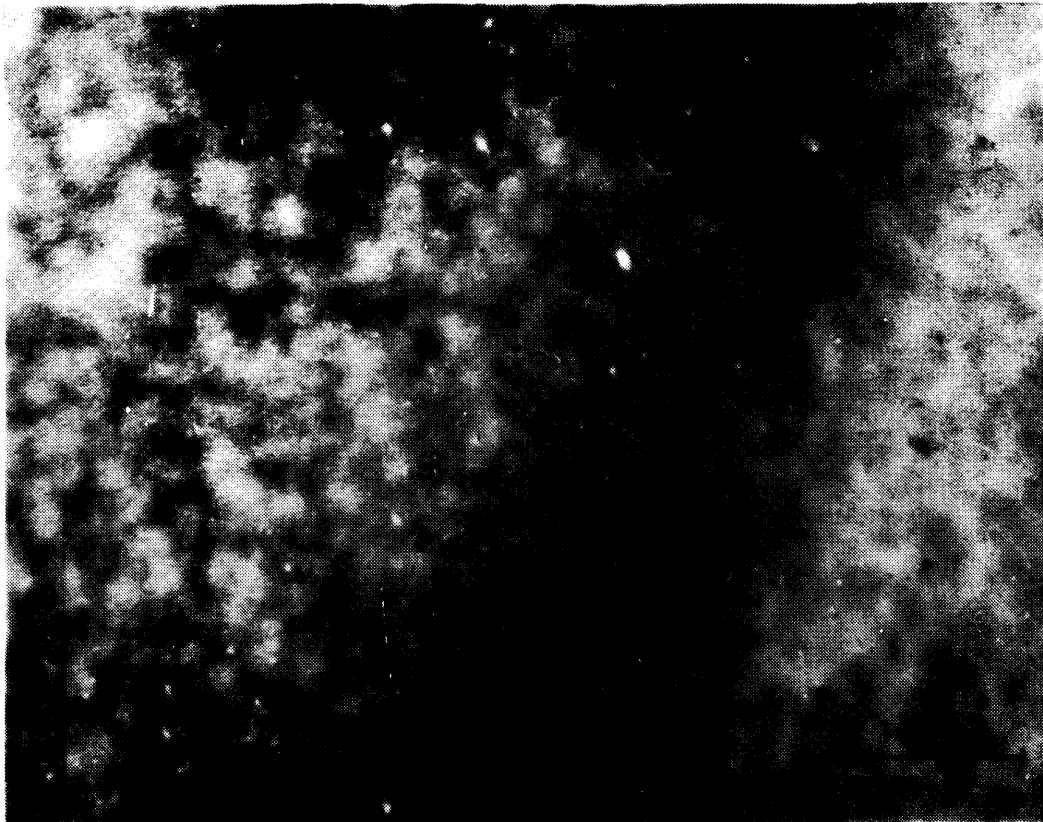


Fig. 4.1.- Defectos en aluminio irradiado con iones oro  $\phi = 1,7 \times 10^{12}$  iones/cm<sup>2</sup> .

lámina irradiada con una dosis de  $1,7 \times 10^{12}$  iones. $\text{cm}^{-2}$ . Las condiciones de difracción son dinámicas y puede observarse que en los flancos de la franja oscura el contraste de los defectos es el de pequeños puntos que en un lado son blancos y en el otro negros. En el centro de la franja de extinción se aprecian mejor los defectos con contraste negro-blanco (contraste NB). En las zonas más gruesas de la muestra (espesor  $t \geq 3\xi$ ;  $\xi$  = distancia de extinción) la visibilidad se hace prácticamente nula, en algunos casos solamente aparecen algunas figuras de contraste muy débil, que no se aprecian durante la observación al microscopio sino después de revelar las placas. Experimentalmente se ha probado (Ruault y col. (9)) que los puntos blancos y los negros, así como las imágenes NB de las franjas de extinción corresponden al mismo tipo de defecto.

#### 4.1.- INFLUENCIA DE LA DOSIS

La densidad de los defectos observados fue determinada en función de la dosis de irradiación  $\phi$ . Para la evaluación cuantitativa de la densidad de defectos sólo utilizamos las áreas de la muestra en la que se observan los puntos blancos o los negros, que como hemos visto en la Fig. 4.1 son las bandas junto a las franjas de igual espesor. Los resultados aparecen en la Fig. 4.2.

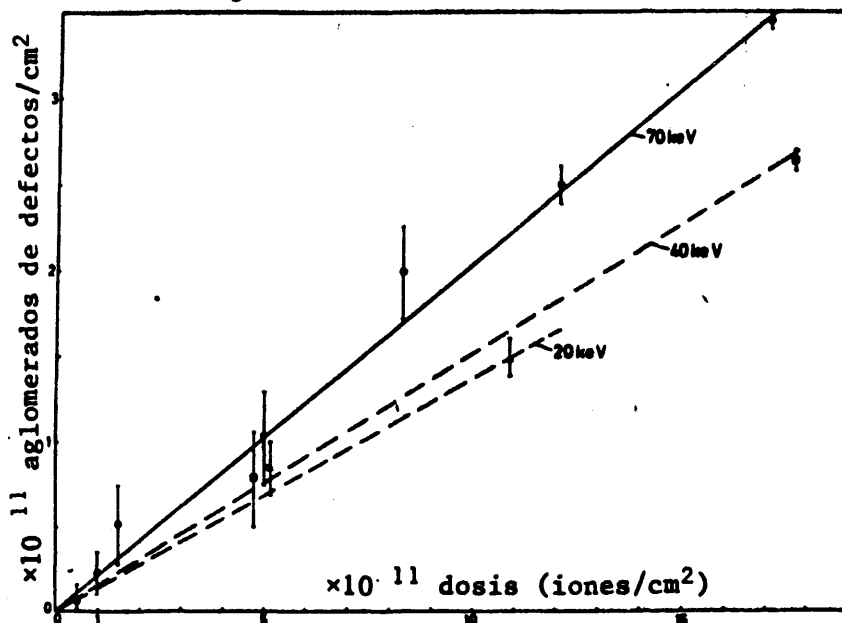


Fig. 4.2.- Densidad de aglomerados observables en función de la dosis de irradiación.

Puede observarse en la gráfica de la Fig. 4.2 que la densidad de defectos aumenta linealmente con la dosis. El factor de producción de aglomerados  $Q = N/\phi$ , determinado por la pendiente de las rectas de la gráfica, disminuye con la energía. Sus valores para las tres energías utilizadas se encuentran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1

El factor de producción  $Q = N/\phi$

Energía(keV)	70	40	20
Q	.204	.15	.14

#### 4.2.- FORMA Y NATURALEZA DE LOS DEFECTOS

La forma y naturaleza de los defectos se determinó formando su imagen con diferentes vectores de difracción y aplicando la técnica de estereoscopia. Los estereo pares se tomaron también en condiciones dinámicas de difracción. De las características de los contrastes negro-blanco y de los resultados de las medidas de estereo pudimos concluir que casi todos los defectos presentes son *lazos de dislocación de Frank de tipo vacante*. Este resultado está de acuerdo con las observaciones de Norris (8).

#### 4.3.- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS

Hemos medido los tamaños de los puntos blancos y negros observables en las muestras irradiadas con una dosis de  $\sim 10^{12}$  iones.cm<sup>-2</sup> y energías 20, 40 y 70 keV. La distribución normalizada de tamaños es representada en la Fig. 4.3. En los histogramas se representa la fracción  $f$  igual a número de defectos en cada grupo de tamaños dividido por el número total de defectos medidos en función del grupo de tamaños. El rango de cada grupo de tamaños es 12,5 Å. Hay que tener en cuenta que los valores reales de los diámetros de los lazos son de 1,5 a 2,5 veces más pequeños que las anchuras del contraste, según hemos informado

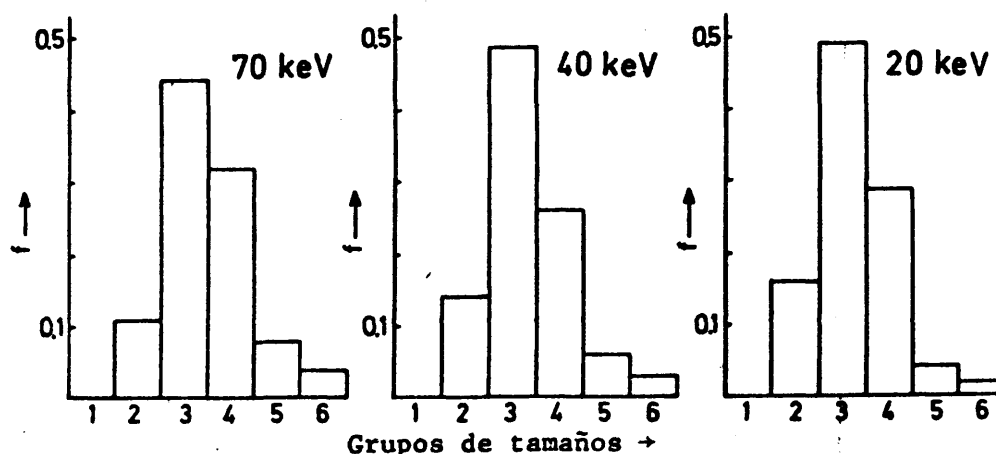


Fig. 4.3.- Distribución de tamaños de defectos. La fracción  $f$  = número de defectos por grupo de tamaños/número total de defectos medidos. El intervalo de cada grupo de tamaños es de  $12,5 \text{ \AA}$ .

en el apartado 3.3.6. Katerbau (84) calculó las anchuras del contraste  $w$ , para el caso concreto de los lazos de Frank de diámetro  $d$  situados en los planos  $\{111\}$  de una lámina muy delgada orientada  $(100)$  y determinó el factor de correlación citado entre  $w$  y  $d$ .

#### 4.4.- Distribución en profundidad

Para la localización en profundidad de los defectos producidos se tomaron y analizaron pares estéreos tomados en condiciones dinámicas de difracción. Como hemos aclarado al principio, la observación en estereo de los lazos tomados en condiciones cinemáticas es prácticamente imposible por dificultades de visibilidad debido al pequeño tamaño de los defectos. La mayoría de ellos se encuentran en una capa de unos  $350 \text{ \AA}$  de espesor a partir de la superficie irradiada. Algunos se encuentran situados mucho más profundamente en la lámina, lejos de la superficie de incidencia de los iones. Están producidos por iones que penetran en el cristal a grandes profundidades por un proceso de canalización.



#### 4.5.- EFICIENCIA DE AGLOMERACION

Si suponemos que los aglomerados de defectos consisten en capas monoatómicas circulares de vacantes, como es la estructura de un lazo de dislocación, podemos calcular el número de vacantes  $n$  contenidas en un lazo de radio  $r = d/2$  que viene dado por

$$n = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{r^2}{a^2}$$

en la que  $a$  es el parámetro de la red  $a = 4,049 \text{ \AA}$ .

A partir de estas premisas, podemos determinar la eficiencia de aglomeración  $\eta_d$  que fue introducida en el apartado 2.1.2. En este cálculo hemos tomado la energía umbral de desplazamiento igual a 17 eV de acuerdo con Wolfenden (85). El valor real de  $n$  sólo puede determinarse con la incertidumbre descrita en el apartado 2.1.2. Como se muestra en la tabla 4.2, la eficiencia de aglomeración aumenta al disminuir la energía de los iones incidentes.

TABLA 4.2

#### Eficiencia de aglomeración

Energía keV	valor	w	diámetro A	$\eta_d$
70	mín	35	14...21,2	0,011...0,024
40	máx	72	29...48	0,045...0,124
40	mín	30	12...20	0,014...0,037
	máx	65	26...43,3	0,064...0,176
20	mín	28	11...18,7	0,024...0,066
	máx	60	24...40	0,109...0,302



## RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON ELECTRONES A TEMPERATURA AMBIENTE

Este capítulo contiene principalmente los resultados obtenidos al irradiar aluminio de distintos grados de pureza, con electrones de 200 keV y a temperatura ambiente. Este es el problema principal en que se centra el interés de esta investigación y bajo esas condiciones de energía de los electrones y temperatura de la muestra se han realizado la mayor parte de las experiencias. Tan sólo en una ocasión hemos utilizado energía y temperatura distinta y sobre ello informaremos en la sección (5.3). Los resultados obtenidos en ellas los utilizaremos para dar más coherencia a todo el estudio y contribuir a la interpretación de la nucleación de los aglomerados.

En la Fig. 5.1 se puede observar el aspecto general que presenta una zona de una muestra de aluminio después de ser sometida durante unos minutos a un haz de electrones focalizado de 200 keV . En condiciones cinemáticas pueden observarse, tras un intervalo de exposición al haz, multitud de pequeños puntos negros, en un área aproximadamente circular de 4 a 6 micras de diámetro. El tiempo necesario para hacer visible este daño en el microscopio, depende del flujo instantáneo de electrones y de la orientación de la muestra respecto al haz incidente. Las condiciones de visibilidad de los pequeños puntos, dependen así mismo del espesor de la muestra y de las condiciones exactas de difracción.

Para hacer reproducibles las condiciones de difracción bajo las que se realiza cada experimento, hemos irradiado siempre en condiciones dinámicas ( $w = 0$ ) , que son además las de mejor visibilidad para poder apreciar en el microscopio cuando aparece el daño, porque los pequeños aglomerados se hacen por primera vez visibles en los bordes de las franjas de igual espesor.

En la Fig. 5.1 puede observarse que la densidad y el tamaño de los puntos negros no es uniforme en toda la zona irradiada. Ambos son mayores en el centro del área afectada. Ello es debido a la distribución gaussiana de densidades que presenta la sección recta del haz de electrones.

La franja curvilínea oscura de la figura, es un contorno de extinción, originando al doblarse ligeramente la muestra durante la irradiación. Este fenómeno es usual al operar con dosis elevadas y pequeños espesores.

### 5.1.- CONTRASTE DE LOS DEFECTOS

Debido a que el tamaño de los defectos irradiando a temperatura ambiente es relativamente pequeño ( $\sim 50-400 \text{ \AA}$ ), las características de los mismos no pueden ser determinadas de una forma sencilla y las imágenes de contraste dependen de las condiciones de difracción en las que se efectúa la observación. Por ello el análisis del daño producido ha de realizarse variando las condiciones de difracción de la zona irradiada. En esta sección presentamos algunas fotografías que ilustran las formas de contraste más comúnmente observadas y algunas irregularidades en el contraste que hemos apreciado en algunos casos.

Las fotografías (5.2 a y b) son la imagen de la misma zona irradiada, bajo dos condiciones de difracción diferentes. (Ha de tenerse en cuenta al observar estas fotografías y algunas de las siguientes que los pequeños puntos de tamaño uniforme que recubren todo el fondo, son islas de oro evaporado). La primera corresponde a condiciones de difracción cinemáticas con error de excitación positivo. En ellas los defectos tienen forma de puntos oscuros con distintas intensidades de gris a negro. Inclinando la muestra ligeramente ( $\sim 0,5^\circ$ ) se alcanzan las condiciones dinámicas cuya imagen se observa en la fotografía (5.2 b). Muchos de los defectos presentan el contraste de elipse NB que hemos descrito en (3.3.4). Las elipses NB tienen en general la forma simple y no aparecen subestructuras (86). La frontera entre las zonas blancas y negras es perpendicular a la dirección del vector  $\vec{T}$  y el contraste es simétrico res

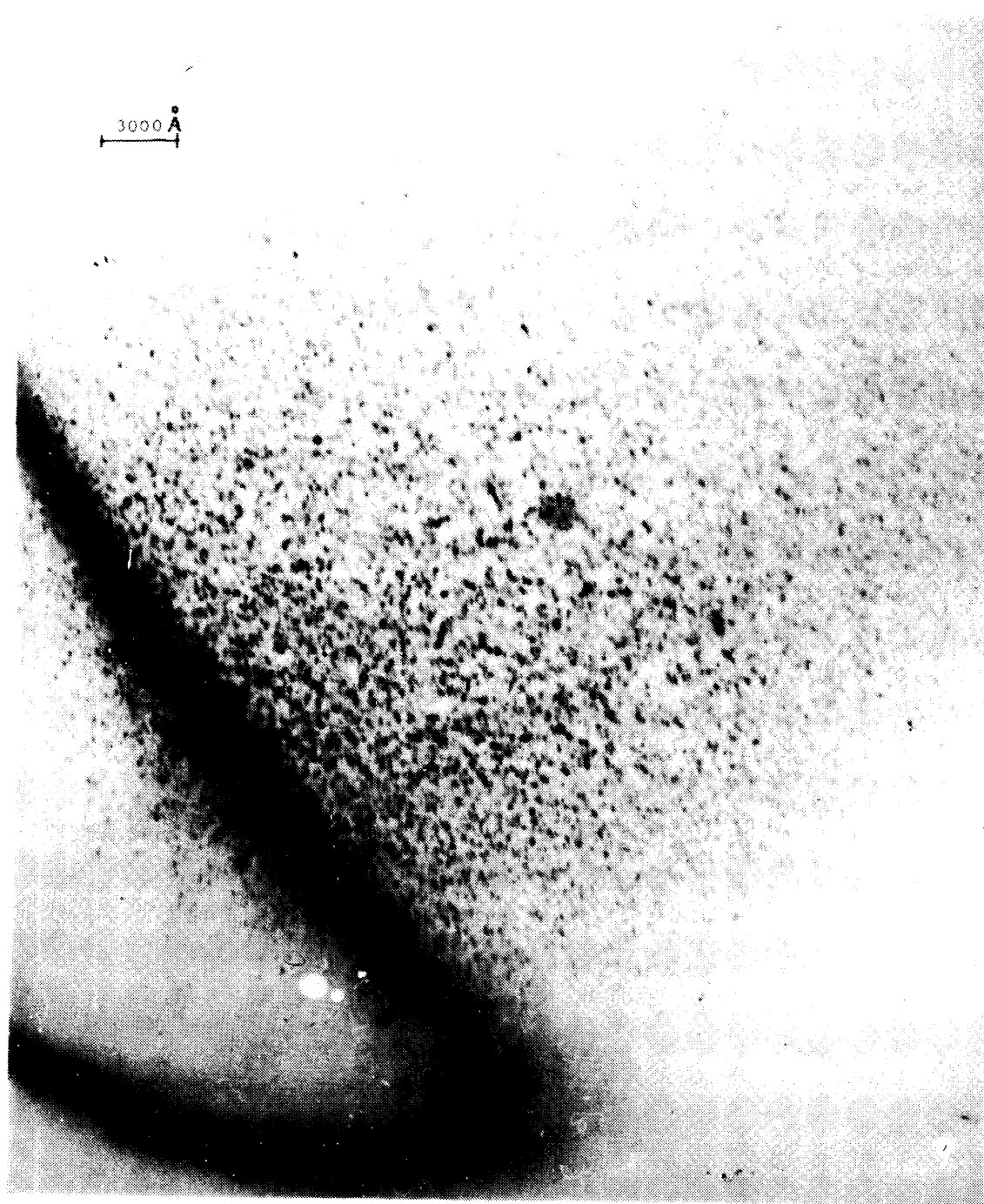


Fig. 5.1.- Aspecto general de la zona irradiada con electrones del propio haz del microscopio.

En la Fig. 5.1 puede observarse que la densidad y el tamaño de los puntos negros no es uniforme en toda la zona irradiada. Ambos son mayores en el centro del área afectada. Ello es debido a la distribución gaussiana de densidades que presenta la sección recta del haz de electrones.

La franja curvilínea oscura de la figura, es un contorno de extinción, originando al doblarse ligeramente la muestra durante la irradiación. Este fenómeno es usual al operar con dosis elevadas y pequeños espesores.

### 5.1.- CONTRASTE DE LOS DEFECTOS

Debido a que el tamaño de los defectos irradiando a temperatura ambiente es relativamente pequeño ( $\sim 50-400 \text{ \AA}$ ), las características de los mismos no pueden ser determinadas de una forma sencilla y las imágenes de contraste dependen de las condiciones de difracción en las que se efectúa la observación. Por ello el análisis del daño producido ha de realizarse variando las condiciones de difracción de la zona irradiada. En esta sección presentamos algunas fotografías que ilustran las formas de contraste más comúnmente observadas y algunas irregularidades en el contraste que hemos apreciado en algunos casos.

Las fotografías (5.2 a y b) son la imagen de la misma zona irradiada, bajo dos condiciones de difracción diferentes. (Ha de tenerse en cuenta al observar estas fotografías y algunas de las siguientes que los pequeños puntos de tamaño uniforme que recubren todo el fondo, son islas de oro evaporado). La primera corresponde a condiciones de difracción cinemáticas con error de excitación positivo. En ellas los defectos tienen forma de puntos oscuros con distintas intensidades de gris a negro. Inclinando la muestra ligeramente ( $\sim 0,5^\circ$ ) se alcanzan las condiciones dinámicas cuya imagen se observa en la fotografía (5.2 b). Muchos de los defectos presentan el contraste de elipse NB que hemos descrito en (3.3.4). Las elipses NB tienen en general la forma simple y no aparecen subestructuras (86). La frontera entre las zonas blancas y negras es perpendicular a la dirección del vector  $\vec{T}$  y el contraste es simétrico res

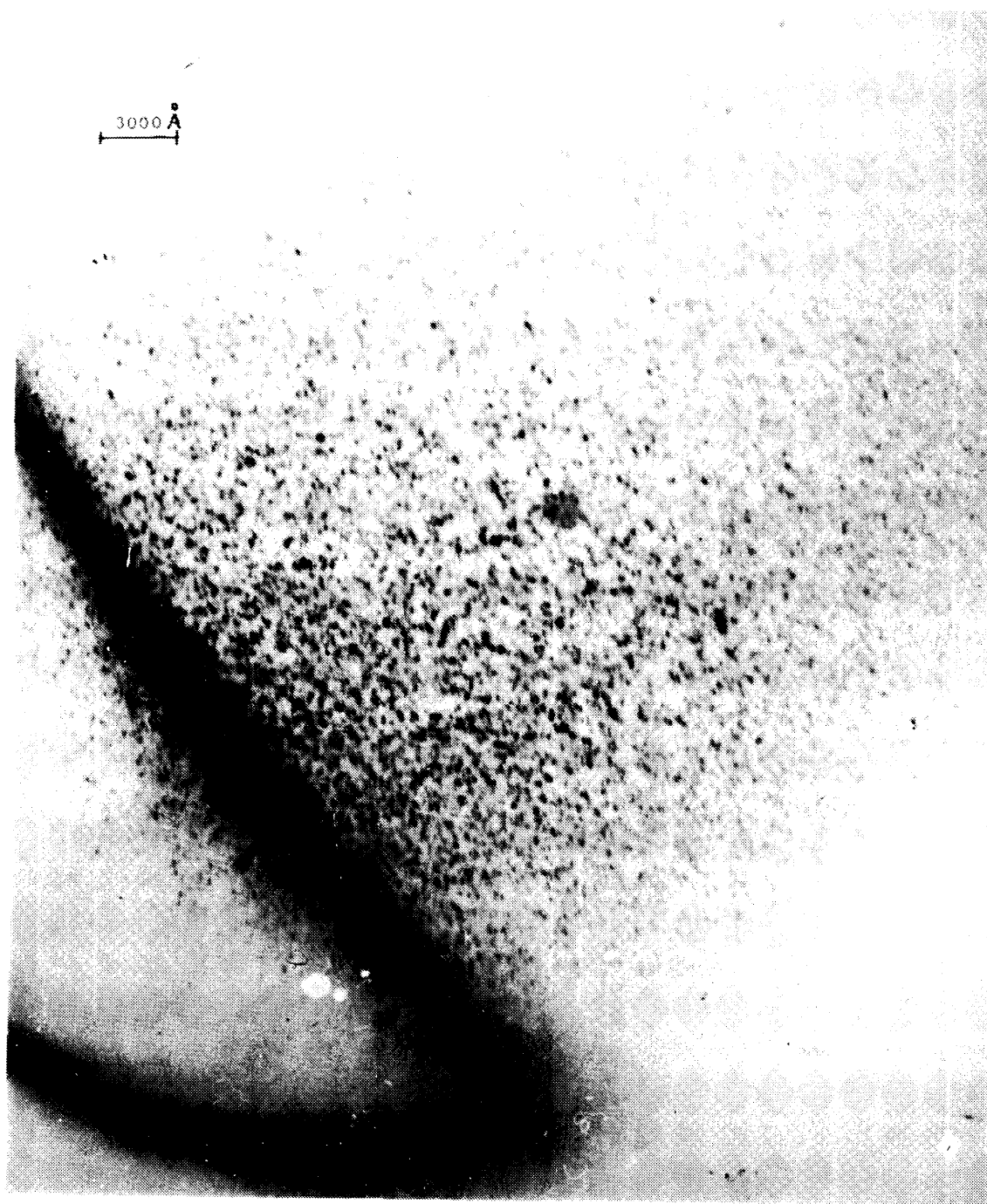


Fig. 5.1.- Aspecto general de la zona irradiada con electrones del propio haz del microscopio.





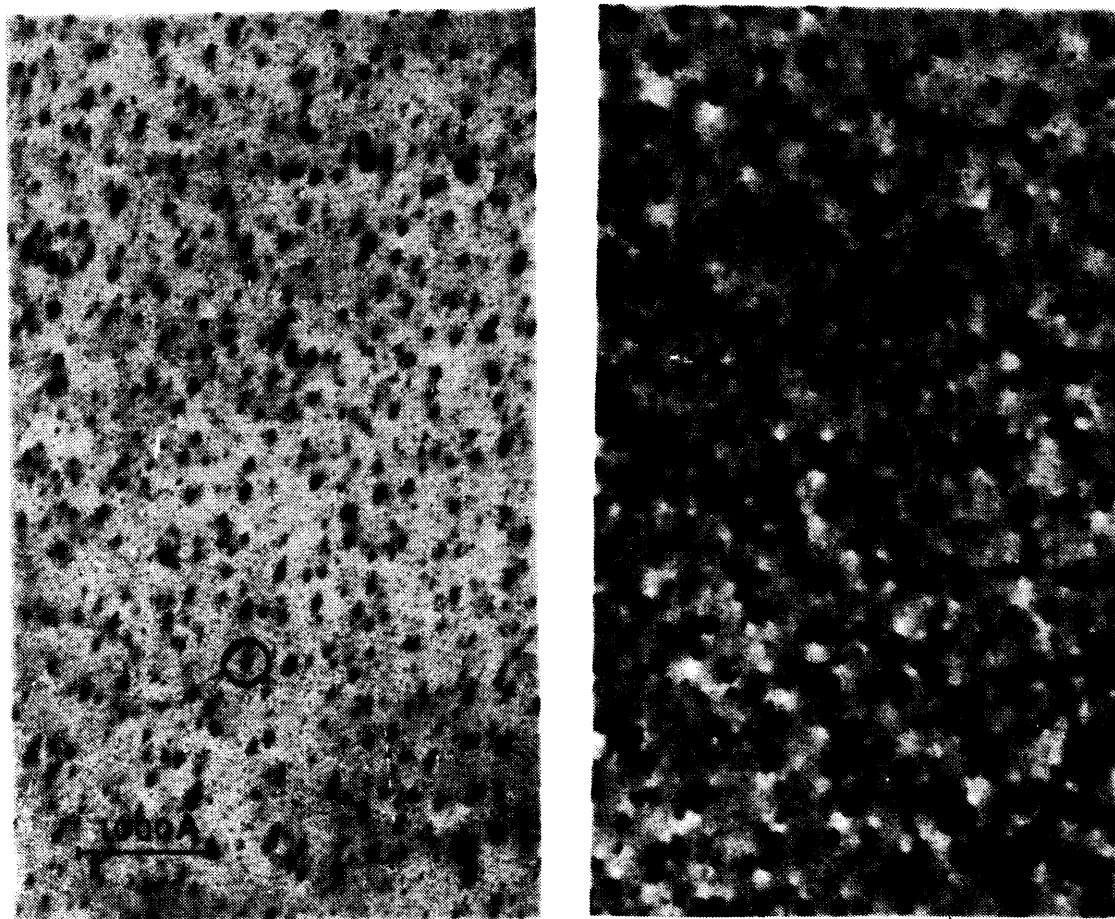


Fig. 5.2.- Forma del contraste de los aglomerados en condiciones cinemáticas (a) y en condiciones dinámicas (b).

pecto del eje que marca  $\uparrow$ .

En condiciones cinemáticas, no hemos encontrado formas de contraste anormales. Tan sólo es de destacar que, a medida que el tamaño de los defectos crece, se hacen más ostensibles las variaciones de intensidad de los puntos oscuros y para diámetros entre los 300 y 400 Å, empieza a ser resoluble la forma geométrica de los defectos. Estos presentan forma de elipses como puede observarse en la fotografía 5.3. De este contraste puede deducirse que los defectos son lazos de dislocación planos de forma circular. Cuando la dosis de irradiación es muy grande y los defectos de mayor tamaño empiezan a deslizar, dejan una huella en su movimiento cuyo contraste puede observarse en la fotografía (5.4).



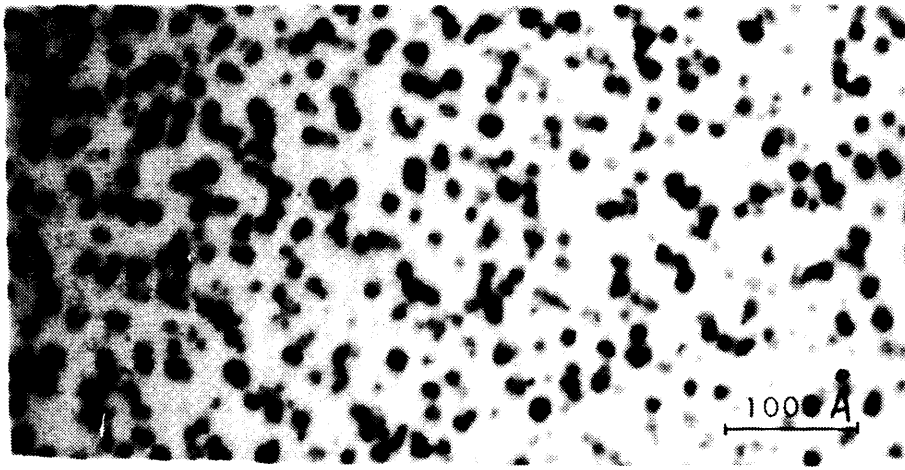


Fig. 5.3.- Aglomerados grandes en condiciones cinemáticas.

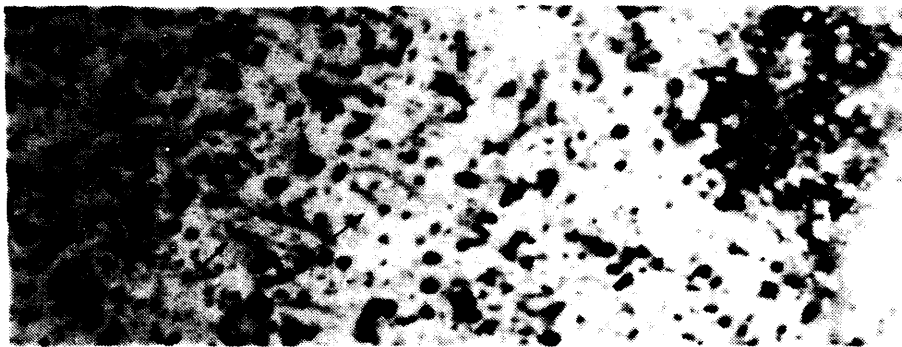
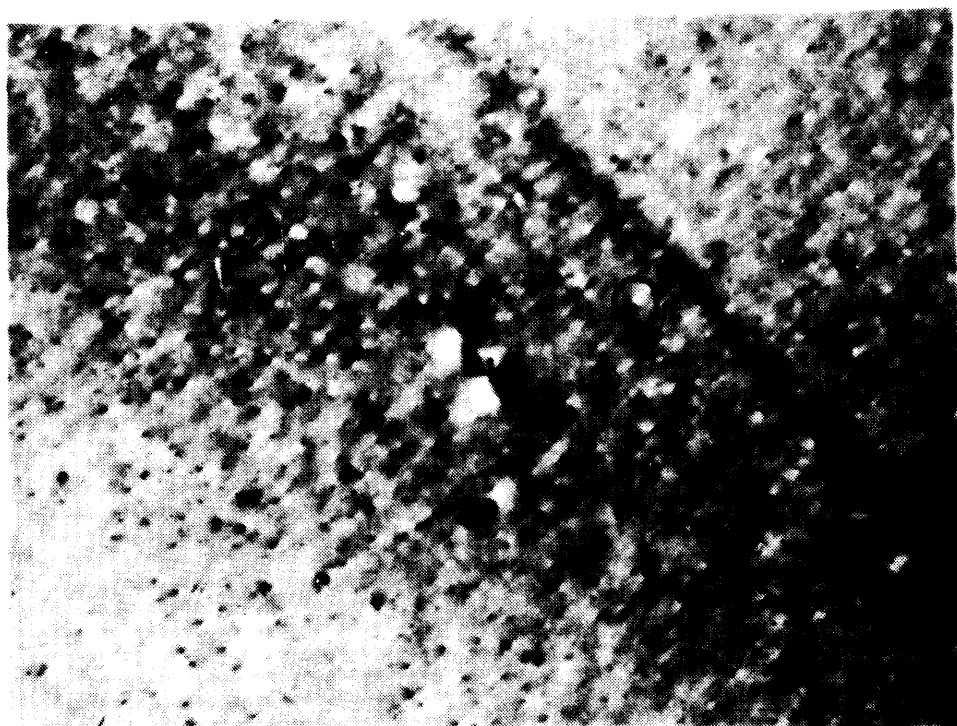
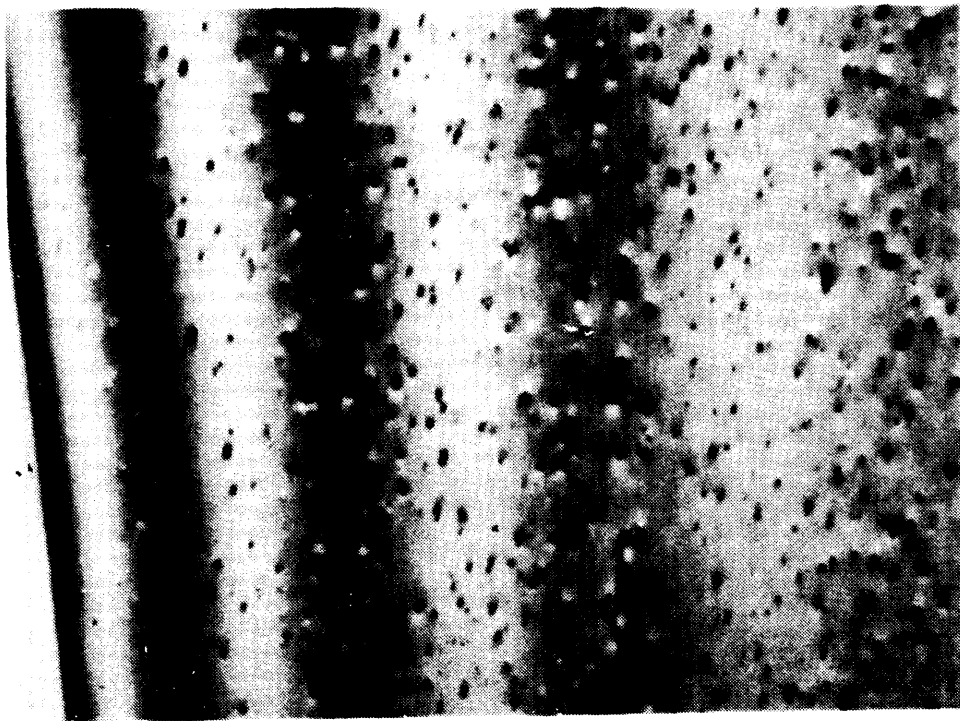


Fig. 5.4.- Contraste observable tras el deslizamiento de los lazos prismáticos.

En condiciones dinámicas hemos visto además de las elipses simples otras formas menos comunes de contraste. La fotografía (5.5) permite acusar que la mayoría de los defectos en contraste NB no presentan la forma usual de elipse simple. Se observa que la línea que separa la zona negra de la blanca en los defectos de contraste irregular es paralela a la dirección del vector  $\vec{T}$  en las elipses usuales, marcadas en la fotografía con un círculo.

En la fotografía 5.6 reproducimos otra forma observada de contraste dinámico. Algunas de las elipses muestran signos de subestructura en la zona oscura, que parece estar formada por dos lóbulos inmediatamente próximos. Este contraste que parece debido a un doble defecto, corresponde sin embargo a un defecto sencillo, según hemos podido observar en estéreo.





Figs. 5.5 y 5.6.- Formas de contraste anómalo en condiciones dinámicas de difracción.



Cuando el tamaño de los defectos es lo suficiente grande como para que su forma sea resoluble, deja de aparecer el contraste de elipse NB en condiciones dinámicas y las figuras de contraste son más complicadas (Fig. 5.7).

Especial interés, en cuanto a estudio del contraste, presenta la fotografía (5.8). En ella los defectos presentan una única forma de contraste que es la de pequeños segmentos en dos direcciones preferentes que forman un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  con la dirección del vector  $\vec{g}$ . La orientación de la muestra es próxima a la (110).



Fig. 5.7.- Contraste de lazos grandes.

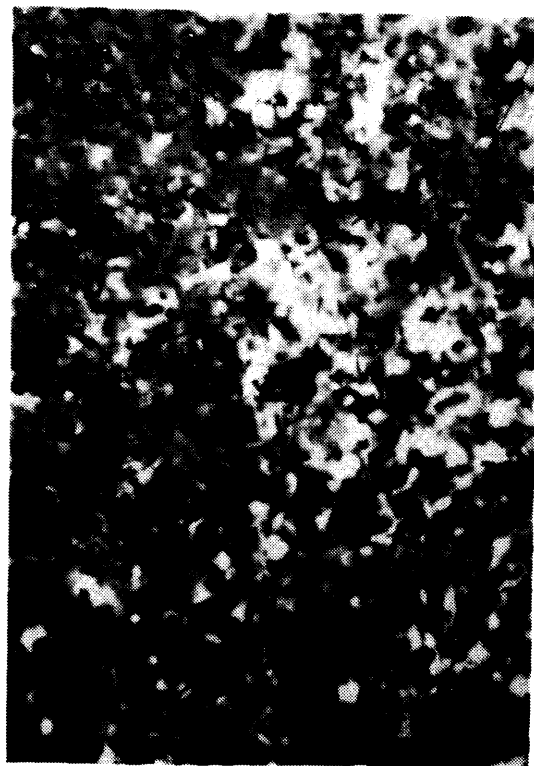


Fig. 5.8.- Formas de contraste anómalo.





## 5.2.- DETERMINACIÓN DEL VECTOR DE BURGERS

La determinación del vector de Burgers de los lazos de dislocación se ha realizado de acuerdo con la teoría del contraste de pequeños aglomerados. Para ello hemos analizado las direcciones de los vectores  $\vec{l}$  correspondientes a las imágenes negra-blanca (NB) observables bajo distintas condiciones dinámicas de difracción. Es decir, sólo se han utilizado imágenes dinámicas de los defectos, obtenidas con distintos valores del vector  $\vec{g}$ . Para realizar este estudio es conveniente irradiar sobre un cristal orientado próximamente a un plano  $\{110\}$ , para poder formar la imagen de los mismos defectos con vectores  $\vec{g} : (200)$ ,  $(111)$  y  $(220)$  sin tener que inclinar mucho el cristal.

En las fotografías (5.9), (5.10) y (5.11) se presenta la misma zona irradiada con distintos vectores  $\vec{g}$  operantes. Una vez determinada la orientación exacta de la muestra, por medio del diagrama de Kikuchi correspondiente y trazada la proyección estereográfica de las distintas direcciones del cristal sobre esta orientación, hemos realizado el análisis de las direcciones de los vectores  $\vec{l}$ . De acuerdo con la teoría citada, este análisis determina si las imágenes NB observadas corresponden a lazos de dislocación planos o esféricos y el vector de Burgers de los mismos.

Las gráficas al pie de las fotografías (5.9), (5.10) y (5.11) resumen el resultado de este análisis, en las que la misma zona de la muestra ha sido tomada con vectores  $\vec{g}$  operantes  $(111)$ ,  $(200)$  y  $(220)$ . Como puede observarse en la fotografía (5.11) del contraste de los defectos utilizando el vector  $\vec{g} = (220)$  no es tan claro como en los casos anteriores por lo que en el resto de las medidas cuantitativas se ha prescindido de las imágenes en estas condiciones.

En algunos casos hemos conseguido visualizar el mismo defecto en las fotografías tomadas con diferentes  $\vec{g}$ . Este, que es el caso ideal para este tipo de análisis, no siempre es posible debido a dos razones. Por una parte a la condición de extinción  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  que hace al defecto invisible y por otra a que las fotografías con distintos  $\vec{g}$  están inclinadas una respecto a otra, por lo que, en función de la posición del

defecto en espesor varía su proyección sobre el plano de observación, haciéndose complicada la identificación cuando la densidad de lazos es suficientemente grande.

Del estudio realizado se desprende que sólo hay presentes lazos de dislocación planos de dos tipos: de Frank con  $\vec{b} = 1/3\langle 111 \rangle$  perpendicular al plano del lazo y perfectos con  $\vec{b} = 1/2\langle 110 \rangle$ . El número de los de Frank posibles en un cristal cúbico es 4 y el de lazos perfectos de configuración geométrica distinta que se pueden formar es 12, ya que estos se forman a partir de aquellos en los que se hace desaparecer la falta de apilamiento de acuerdo con la reacción

$$\frac{1}{3}|111| + \frac{1}{6}|11\bar{2}| \rightarrow \frac{1}{2}|110|$$

Es decir, que para cada uno de los cuatro planos  $\{111\}$  hay tres posibles direcciones  $\langle 112 \rangle$  que permiten eliminar la falta de apilamiento de los planos atómicos inmediatos al plano del lazo. Se originan así tres tipos de lazos perfectos cuyos vectores de Burgers, formando el mismo ángulo, tienen direcciones distintas respecto a la normal al plano del lazo  $\vec{n}$ .

Debido a la condición de extinción de que cuando los vectores  $\vec{b}$  y  $\vec{g}$  son perpendiculares, un lazo de dislocación no es visible, la densidad de las elipses NB observables bajo distintas condiciones de difracción no es la misma. Así, en las fotografías con vectores  $\vec{g} = (111)$  el número de defectos visibles es inferior al de aquellas otras con  $\vec{g} = (200)$ , según puede predecirse teóricamente.

En la tabla 5.1 presentamos un análisis de las condiciones de visibilidad de los lazos de dislocación en una orientación próxima a  $\{110\}$ . Teniendo en cuenta esta tabla o lo que es lo mismo, las extinciones para cada reflexión operante, hemos calculado cuantitativamente para tres series de irradiaciones el número de lazos de dislocación de uno u otro tipo. Los resultados de las medidas de las orientaciones de los vectores  $\vec{T}$  se expresan en las gráficas de las fotografías (5.9), (5.10) y (5.11) y en las gráficas (5.12 a y b) y (5.13 a y b). De acuerdo con estas evaluaciones el número de lazos de *dislocación perfectos* es tan sólo del 10 al 12% mientras que el resto son lazos de Frank.

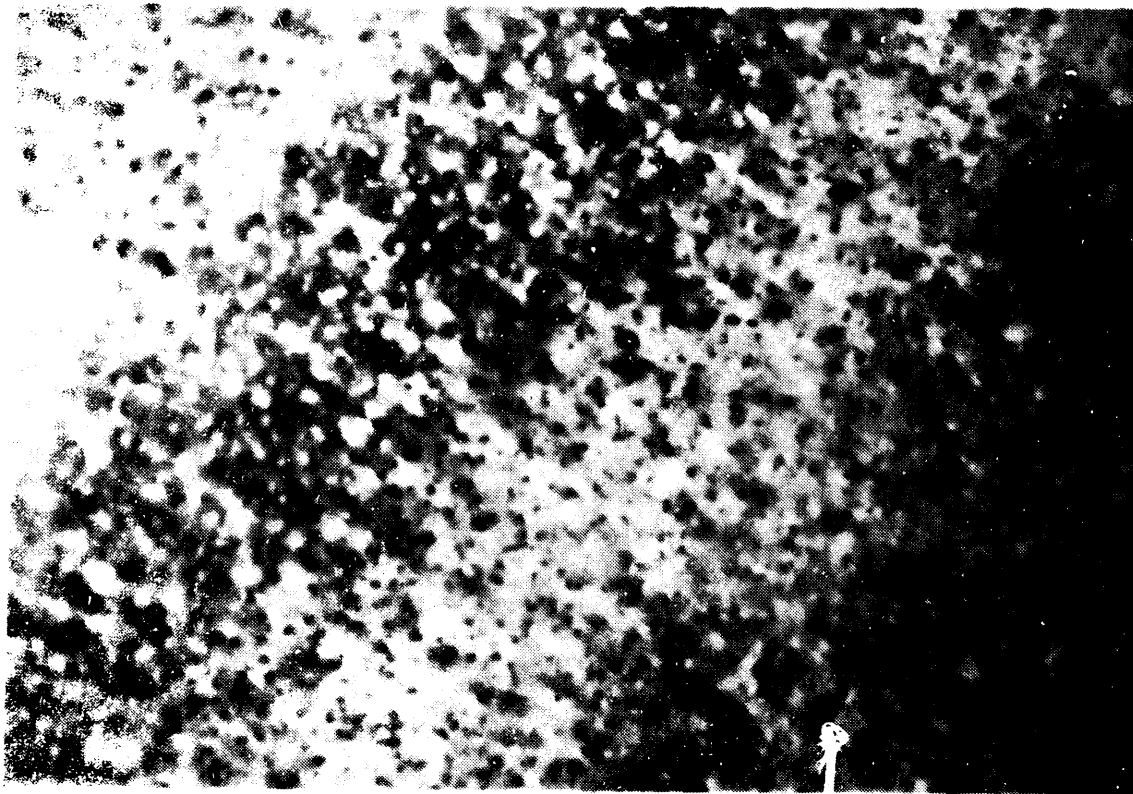
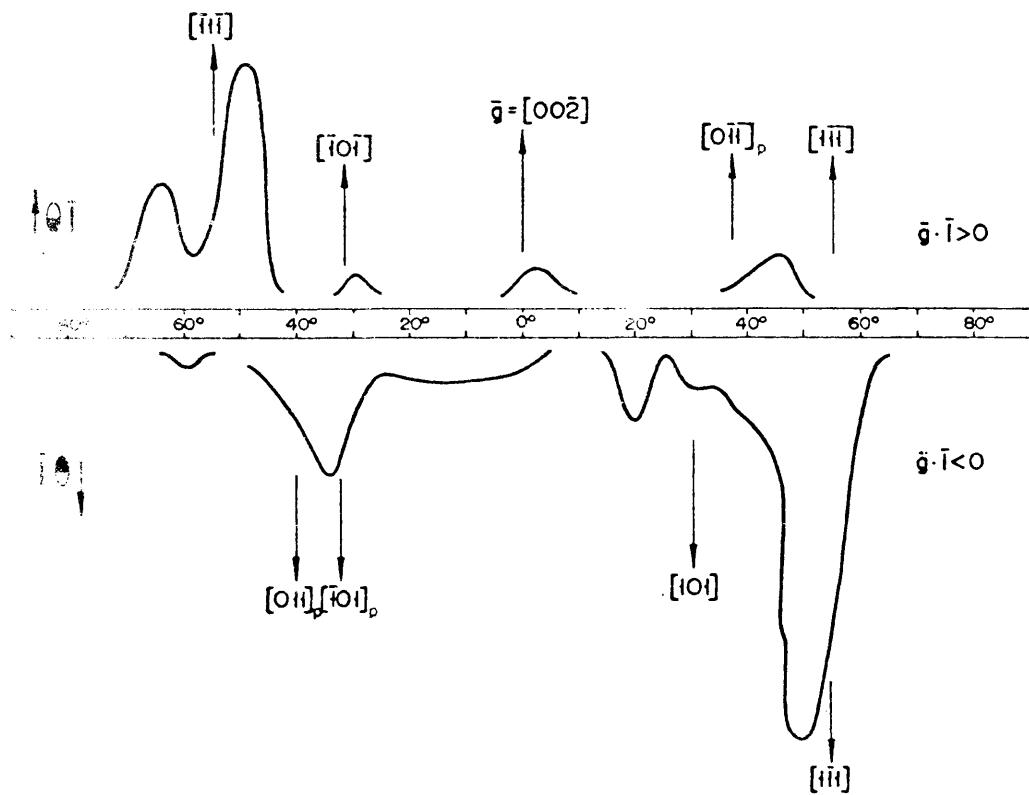


Fig. 5.9.- Estudio de las direcciones de los vectores  $\vec{l}$ .



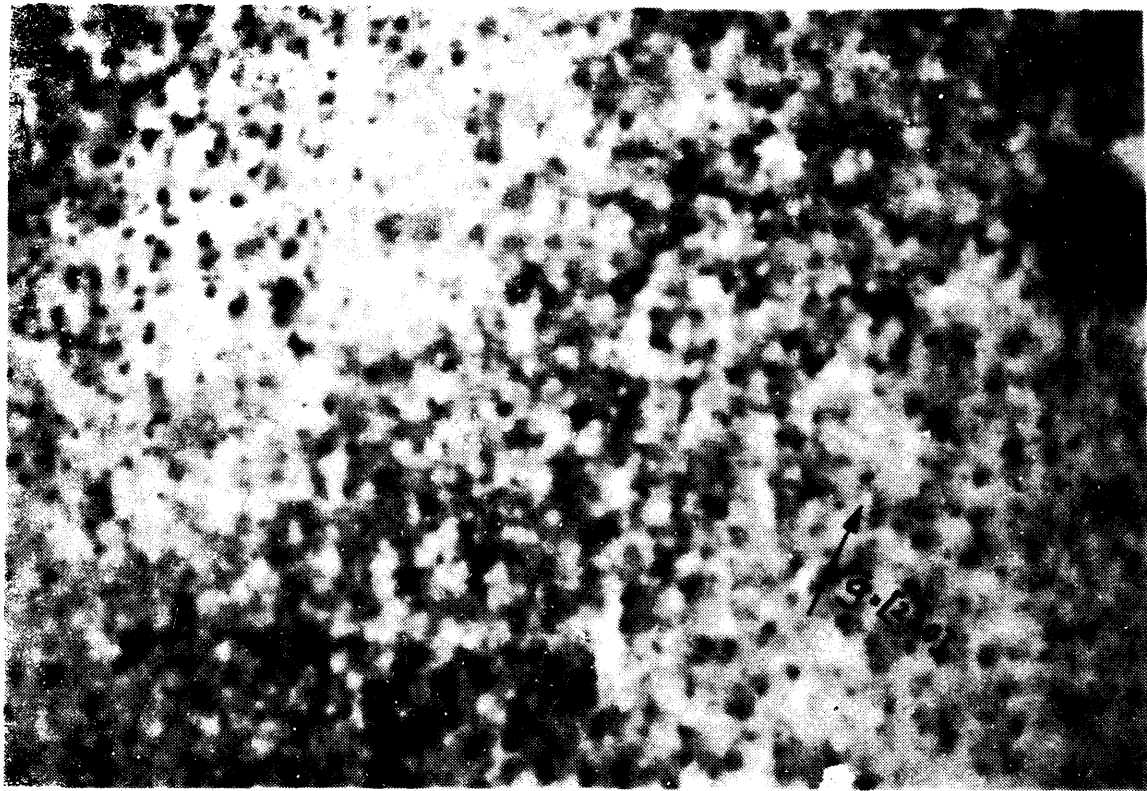
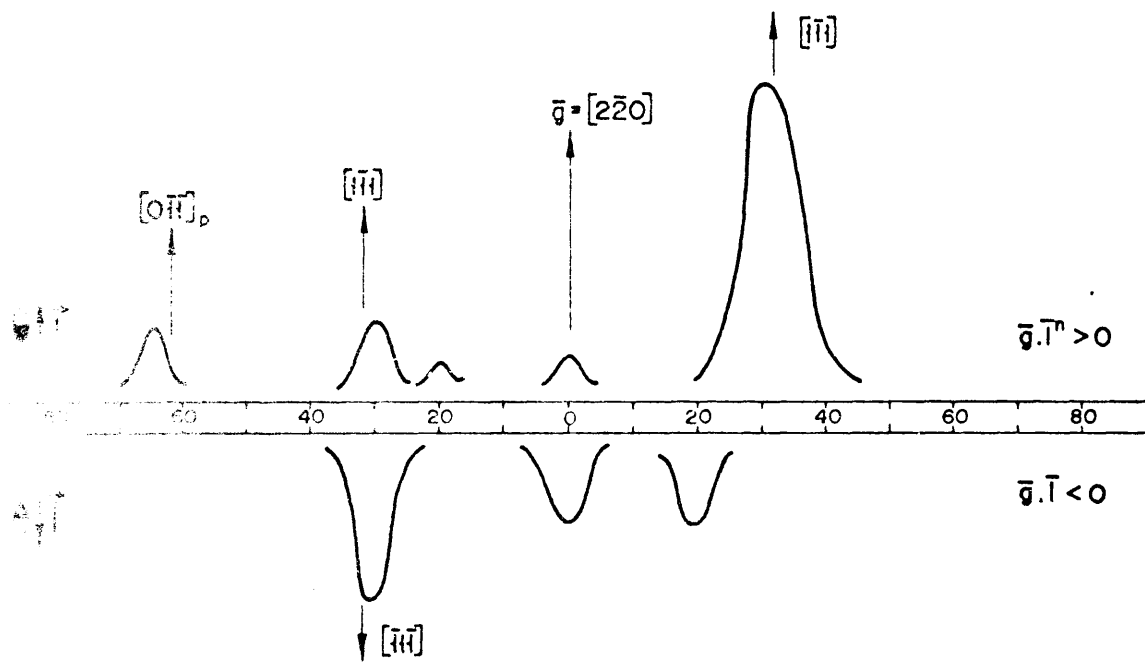


Fig. 5.10.- Estudio de las direcciones de los vectores  $\vec{T}$ .



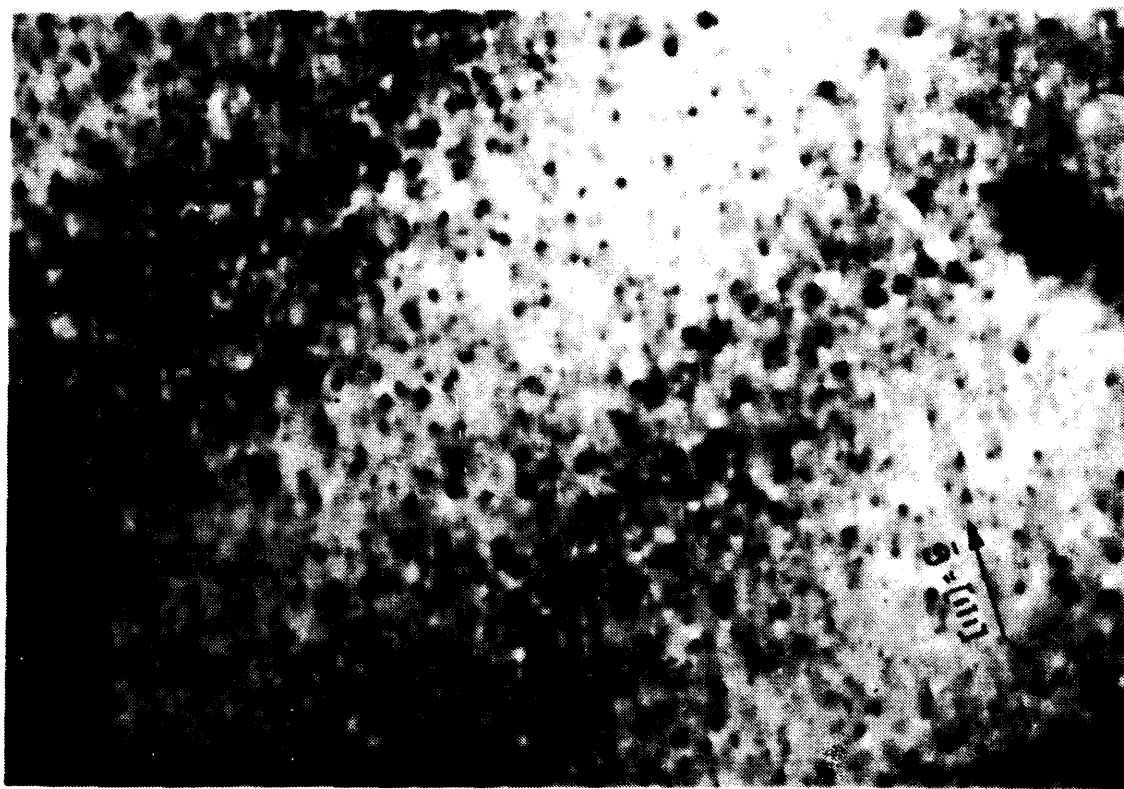
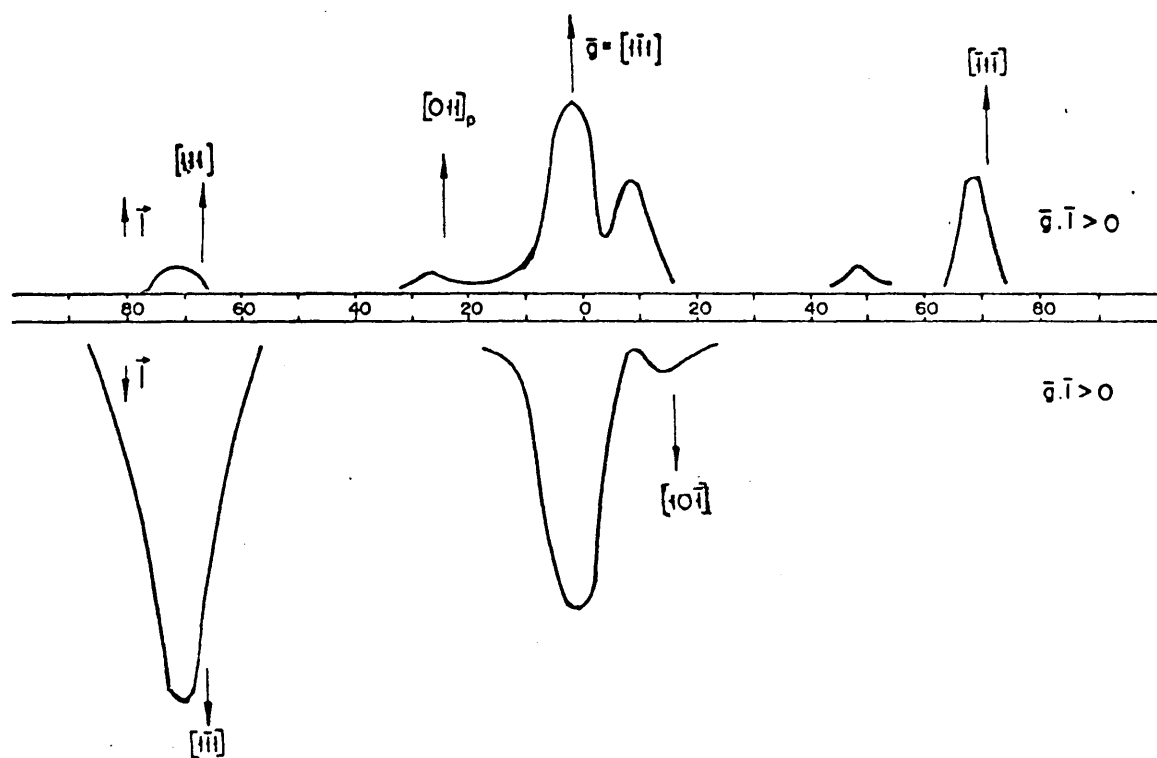


Fig. 5.11.- Estudio de las direcciones de los vectores  $\vec{l}$ .





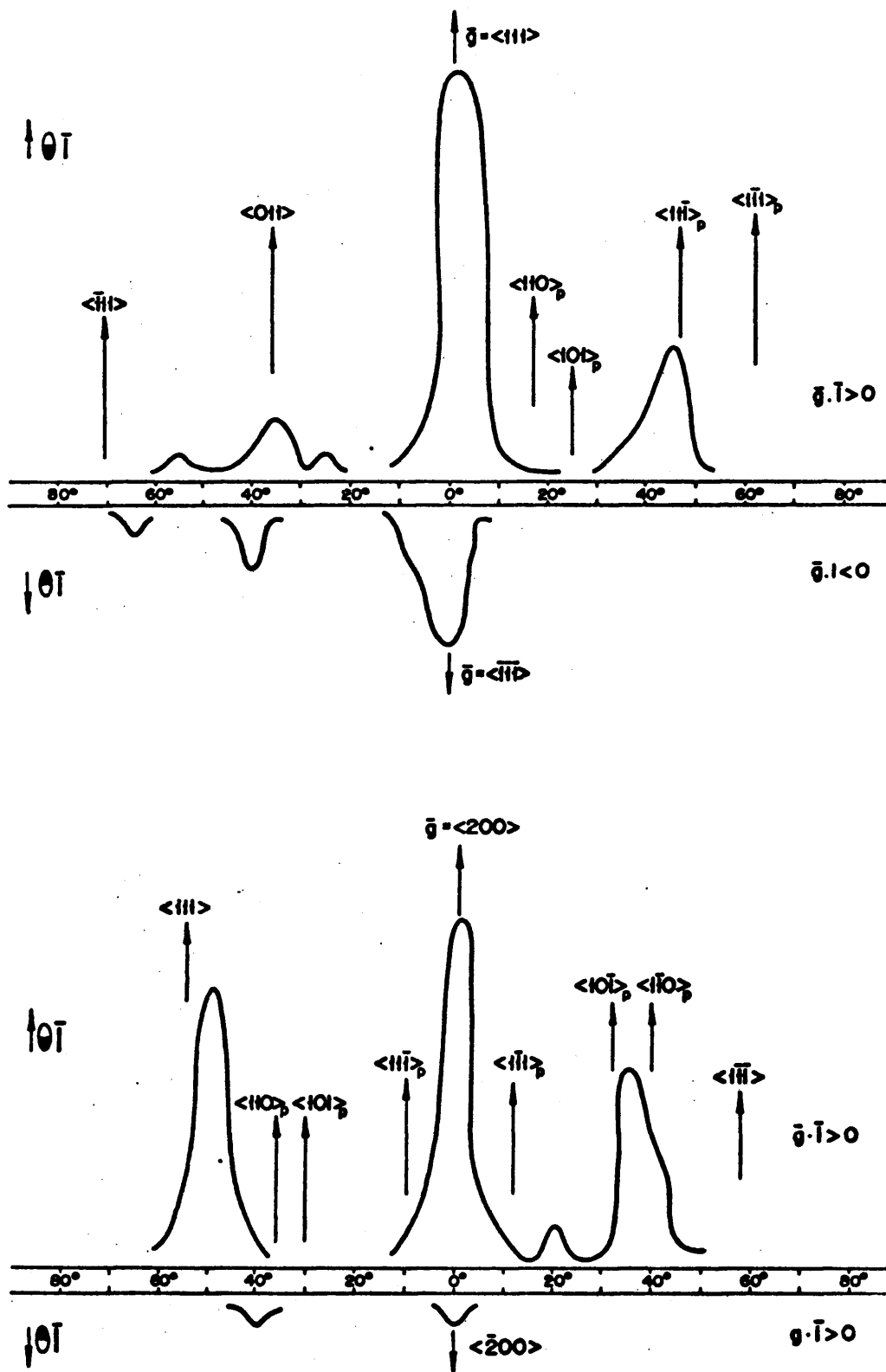


Fig. 5.12.- (a) y (b) Estudio de las direcciones de los vectores  $\vec{l}$ .

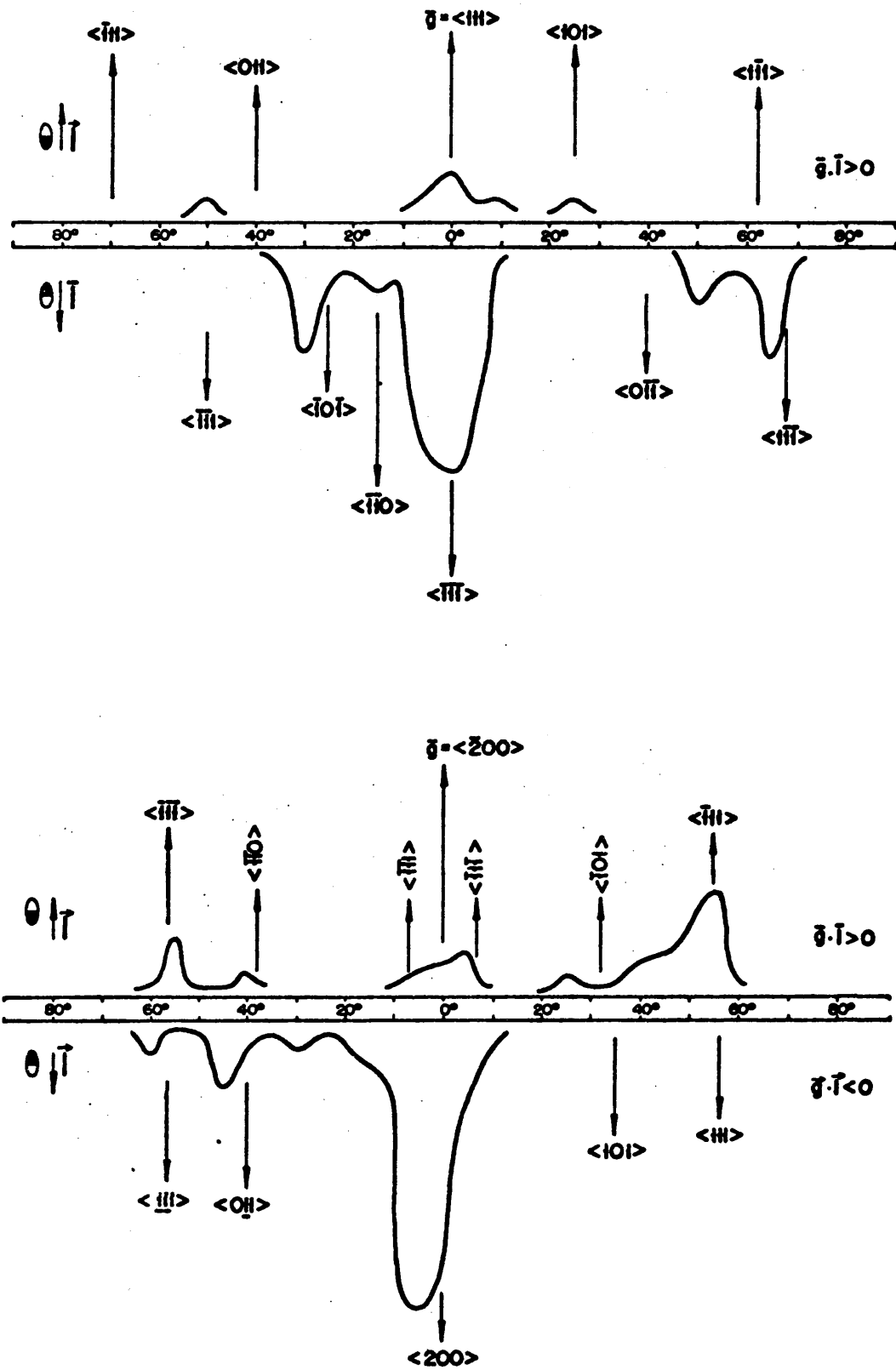


Fig. 5.13 (a) y (b) Estudio de las direcciones de los vectores  $\vec{T}$ .

TABLA 5.1

Orientación {110}	
$\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{4}$ : bien visibles
	$\frac{3}{4}$ : $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$
$\vec{g} = (111)$	$\frac{1}{6}$ : invisibles $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$
	$\frac{5}{6}$ : visibles $\frac{1}{6}$ bien visibles
$\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\frac{4}{6}$ $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$
	$\frac{2}{3}$ : visibles $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$
$\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 111 \rangle$	no hay extinciones
	$\frac{1}{2}$ bien visibles $\frac{1}{2}$ $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$
$\vec{g} = (200)$	$\frac{1}{3}$ : invisibles $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$
	$\frac{2}{3}$ : visibles $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$
$\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}$ bien visibles
$\vec{g} = (220)$	$\frac{1}{6}$ : invisibles: $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$
	$\frac{5}{6}$ : visibles $\frac{1}{6}$ bien visibles
$\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	$\frac{4}{6}$ $\vec{g} \cdot \vec{b} \approx 0$

### 5.3.- DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN ESPESOR.

En la parte superior de la Fig. (5.14) se representa la sección recta de la zona transparente a los electrones en una muestra preparada por electropulido. La forma de cuña viene determinada por las técnicas de preparación. La zona está comprendida entre el borde del orificio central y un espesor de  $\sim 6000 \text{ \AA}$ . Después de irradiar con la misma dosis y distintos espesores, hemos obtenido los resultados que se representan en la parte inferior de la misma figura. La densidad de aglomera

dos permanece prácticamente constante a partir de un espesor de unos 2000 Å . Este resultado es muy sorprendente, debido a que el número de pares de Frenkel producidos aumenta con el espesor del material, por lo que es de esperar que el número de aglomerados aumente linealmente con el espesor.

Para investigar la distribución de defectos en espesor, hemos realizado observaciones y medidas en estéreo. En la Fig. 5.15 se representa el número de defectos en función de la profundidad, para muestras de distinto espesor. Para espesores de hasta 2000 Å , la distribución de defectos presenta un máximo en el centro de la muestra. Al aumentar el espesor, este máximo se desdobra apareciendo un mínimo en el centro, como indica la figura. Para espesores superiores a los 3000 Å , sólo se ven aglomerados de defectos en dos zonas situadas aproximadamente entre 200 y los 1000 Å de cada superficie. La capa, junto a las superficies, formada por los primeros 100 a 200 Å y el centro de la muestra se encuentran libres de defectos. En la Fig. 5.16 se ilustra más claramente la distribución de defectos en la sección de la lámina. Los aglomerados se encuentran en la zona rallada.

Al aumentar la dosis, aumenta el número de aglomerados, pero no se modifica la distribución en profundidad.

La presencia de las capas no sólo se pone de manifiesto en el aluminio ultrapuro (99,9998%) , sino también y con idénticas características en los otros aluminios estudiados de 99,99% y 99% . La distribución es pues independiente de la pureza del material.

La localización de los defectos en capas próximas a la superficie nos hizo pensar en la posibilidad de que durante el pulido electrolítico, pudieran penetrar impurezas en el material que podrían permanecer en la capa superficial, favoreciendo la nucleación de los aglomerados.

Para comprobar si la estructura de capas se debe o no a un efecto del pulido hemos realizado las dos experiencias siguientes.

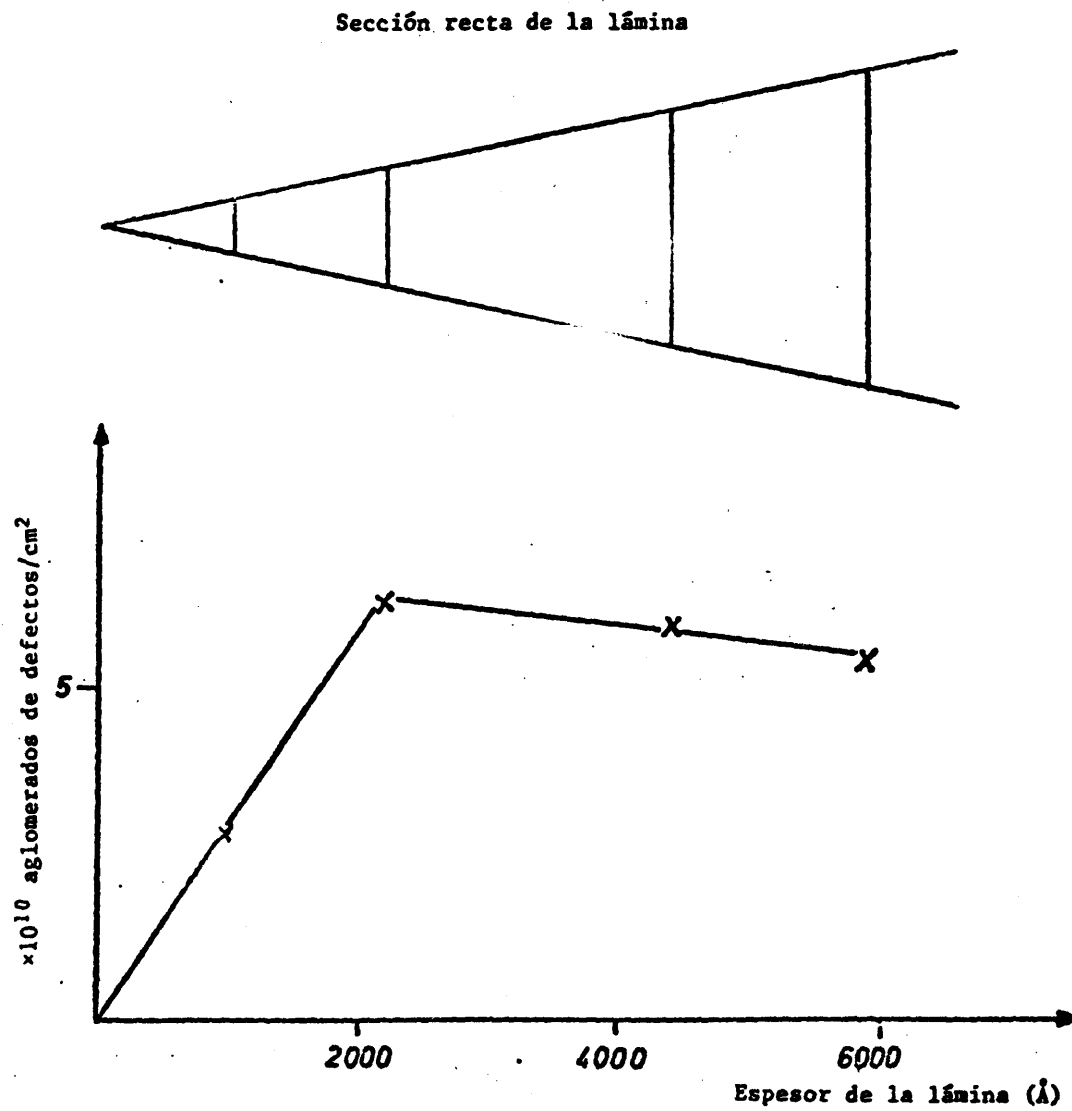


Fig. 5.14.- Variación de la densidad de defectos en función del espesor de la lámina.

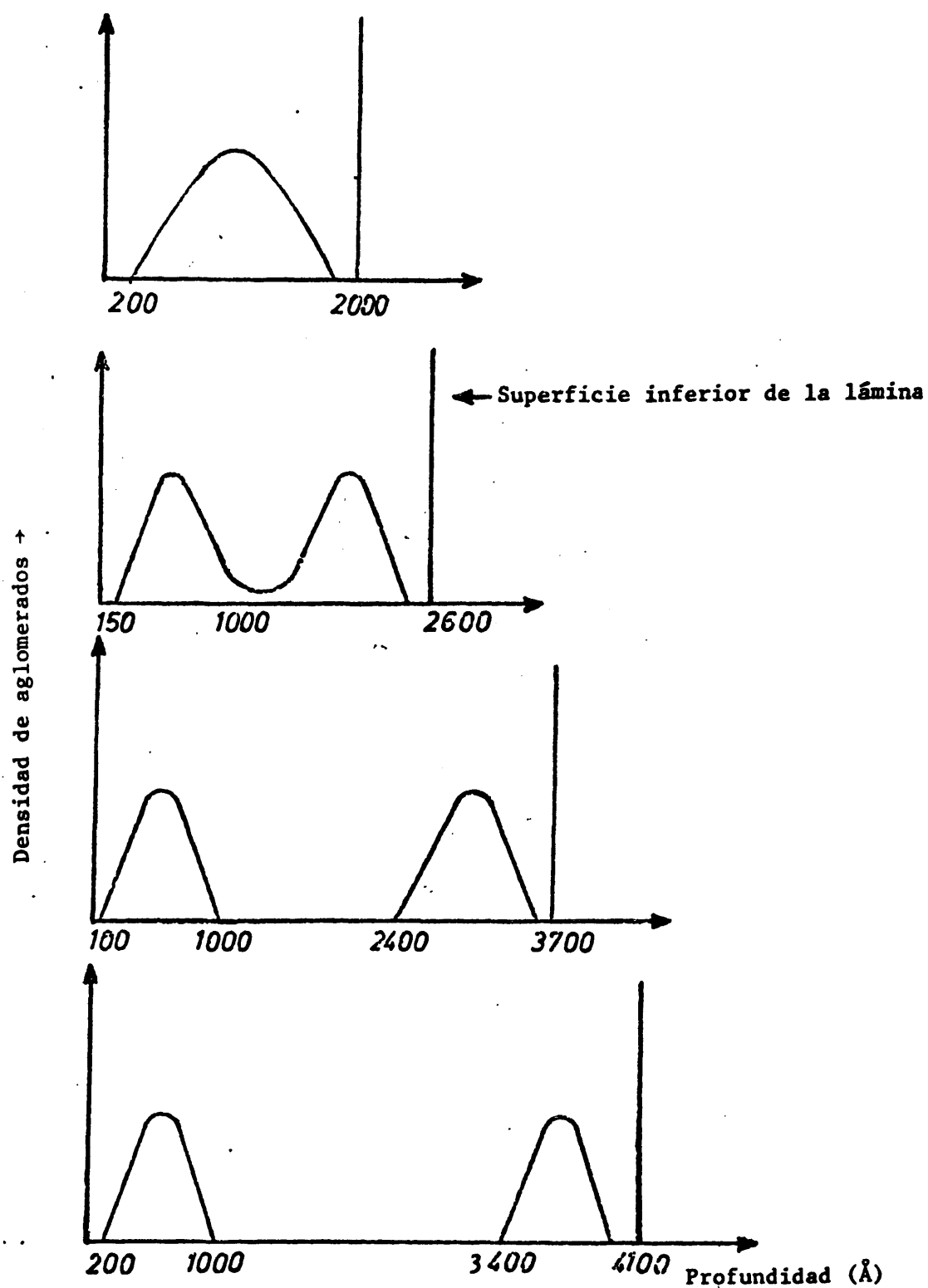


Fig. 5.15.- Distribución de defectos en láminas de distinto espesor.

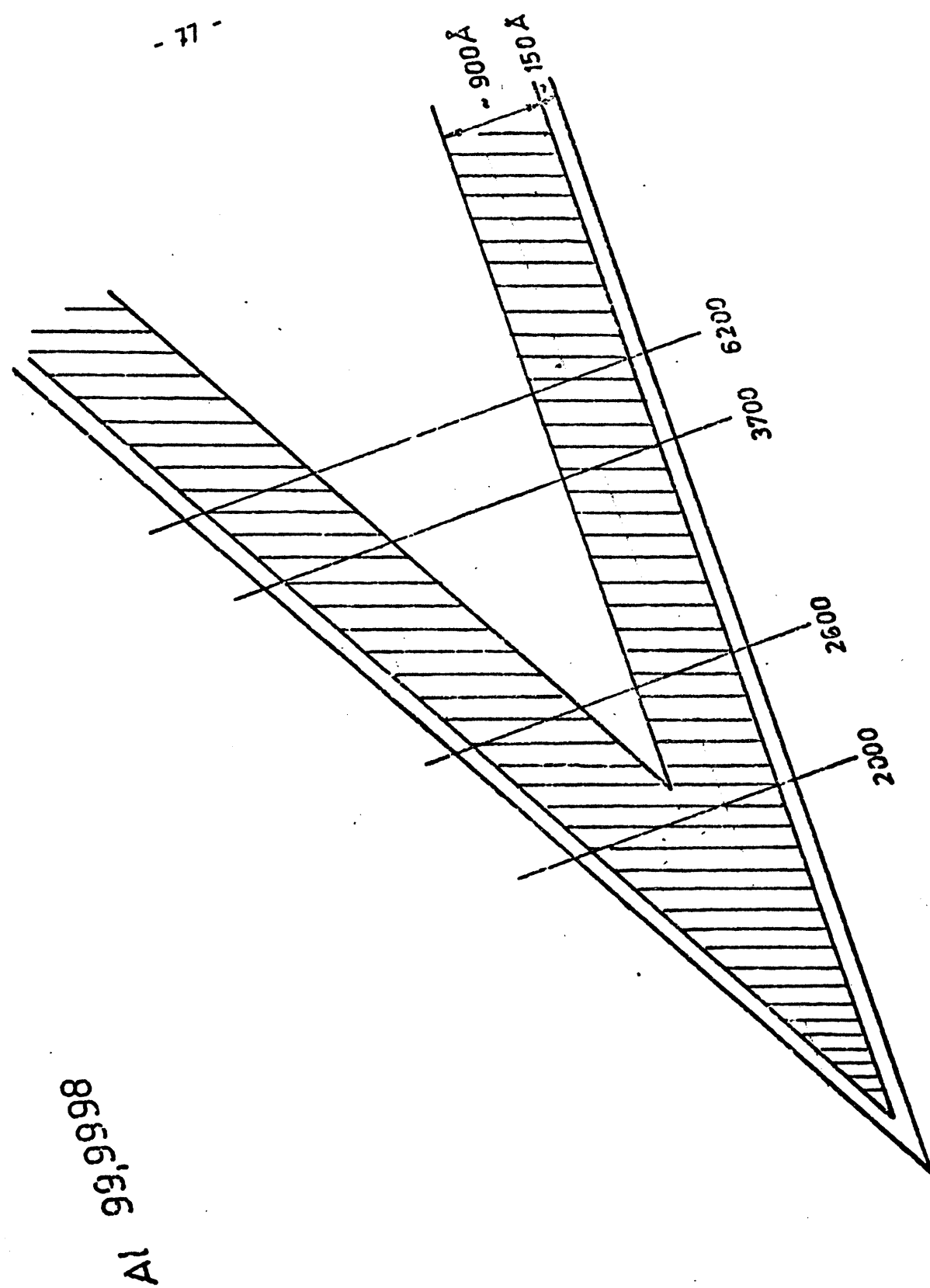


Fig. 5.16.- Distribución de defectos en la lámina.

En primer lugar, recocimos la muestra, dentro del microscopio, a  $500^{\circ}\text{C}$  y después de esperar a que descendiera la temperatura, la irradiamos a temperatura ambiente. De contener impurezas la zona superficial, es de suponer que a  $500^{\circ}\text{C}$  se difundan homogéneamente por todo el espesor de la muestra. La estructura de capas permaneció, después del recocido con las mismas características.

En segundo lugar, hemos irradiado el material a una temperatura de  $150\text{ K}$ , en un microscopio Hitachi  $650\text{ kV}$ . La energía de los electrones utilizados era de  $300\text{ keV}$ . (Este valor más elevado, no altera el experimento en sí, ya que se siguen creando pares de Frenkel de la misma naturaleza que con  $200\text{ keV}$ ). El tamaño de los defectos producidos al irradiar a  $150\text{ K}$  es muy pequeño, presentan contraste de puntos negros en condiciones cinemáticas y se encuentran distribuidos homogéneamente por todo el espesor de la muestra.

A la vista de ambos resultados podemos asegurar que la estructura de capas en la distribución de defectos, al irradiar a temperatura ambiente, no se debe a impurezas contenidas en el material.

#### 5.4.- INFLUENCIA DE LA DOSIS

Primeramente, hemos de aclarar que en las dosis a las que nos referiremos en este trabajo no hemos incluido los valores adicionales debidos al flujo de electrones a que está sometido la muestra durante la observación. Este flujo lo hemos reducido al máximo y su control es prácticamente imposible ya que durante la observación el haz de electrones no se encuentra fijo en el mismo punto.

En la serie de fotografías 5,17 se puede observar el aspecto de la zona irradiada con un flujo de  $12\text{ A/cm}^2$ , a medida que se aumenta el tiempo de irradiación.

Para estudiar la variación de la densidad de lazos de dislocación con la dosis, hemos realizado varias series de irradiaciones con distintos flujos. Las zonas irradiadas tienen en todos los casos la misma



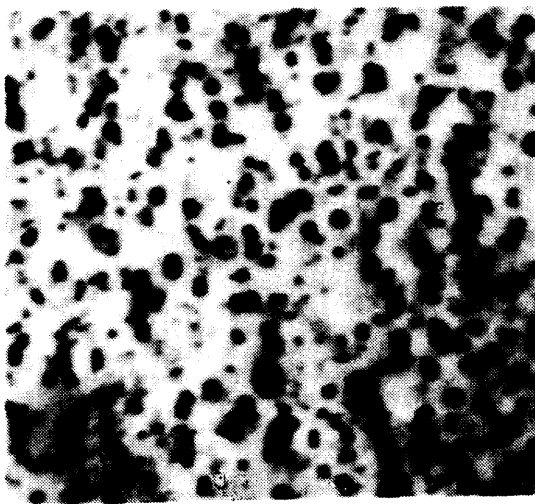
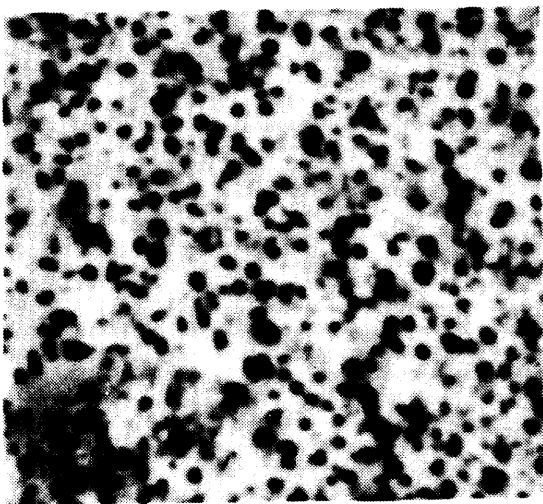
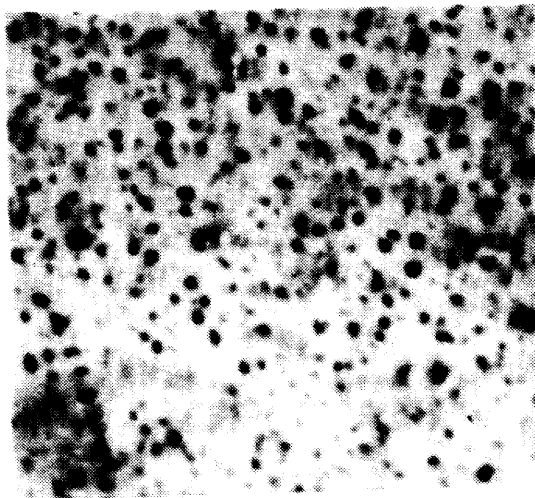
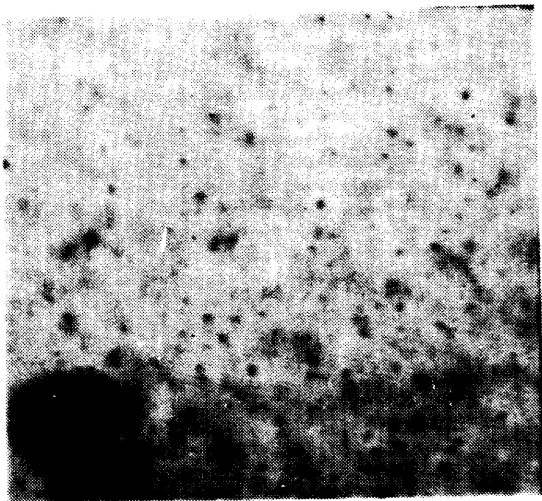
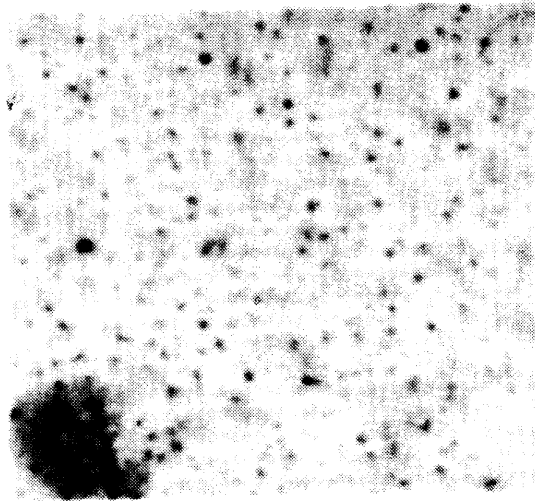
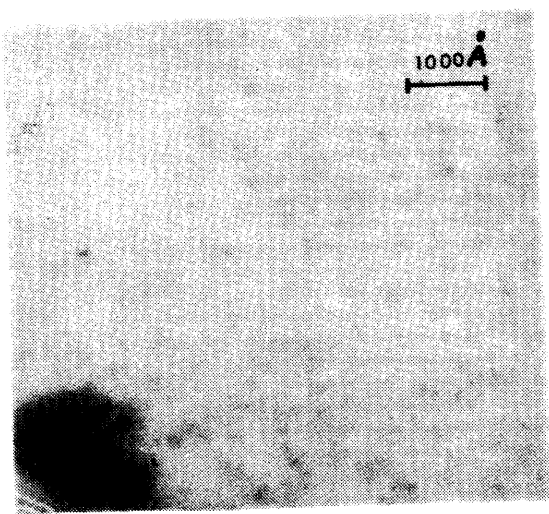


Fig. 5.17.- Secuencia de irradiación entre 3 y 30 minutos con un flujo  $\phi = 7,6 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2.\text{seg}$ .



orientación, el mismo espesor y las fotografías se han tomado bajo las mismas condiciones cinemáticas de difracción. Las irradiaciones se han realizado en condiciones dinámicas. El espesor de las muestras es de unos  $4000 \text{ \AA}$ . La determinación del espesor se ha realizado en estos casos a partir de las franjas de extinción correspondientes a las zonas de igual espesor. Al irradiar hemos centrado el haz entre la cuarta y quinta franja de extinción.

Los resultados de las medidas de densidades se presentan en la gráfica (5.18) para el material A (Al, 99,9998%) y en la gráfica (5.19) para el material B (Al 99,99%). La dosis mínima para hacer visibles los defectos al microscopio es  $\sim 0,5 \times 10^{22}$  electrones/cm<sup>2</sup>. Nosotros hemos tomado las medidas de densidades a partir de una dosis de  $1,3 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup>, ya que para dosis menores el error en la medida de densidades es muy grande por el pequeño tamaño de los aglomerados. Se observa que la densidad de defectos crece muy rápidamente hasta alcanzar un valor máximo para una dosis de  $\sim 5 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup>. A partir de ese valor permanece prácticamente constante, aunque se observa un ligero decrecimiento. Este pequeño descenso de la densidad para dosis elevadas se debe por una parte a que algunos defectos escapan a la superficie y por otra a que muchos lazos se superponen sobre la imagen al ser mayor el tamaño medio.

Como puede observarse en las gráficas, la variación del flujo no influye en la densidad de aglomerados. El grado de pureza del material tiene una pequeña influencia, siendo la densidad máxima alcanzada ligeramente superior en el aluminio con mayor contenido de impurezas.

## 5.5.- EFICIENCIA DE LA IRRADIACION

Realmente, a la vista de los resultados expuestos en la sección 5.3 el concepto de eficiencia de la irradiación en nuestros experimentos es muy relativo y depende drásticamente del espesor de la zona irradiada. Ello es debido, como hemos visto a que el número de defectos que se aglomeran para formar lazos visibles al microscopio no aumenta con el espesor de la muestra, mientras que a mayor espesor, el número

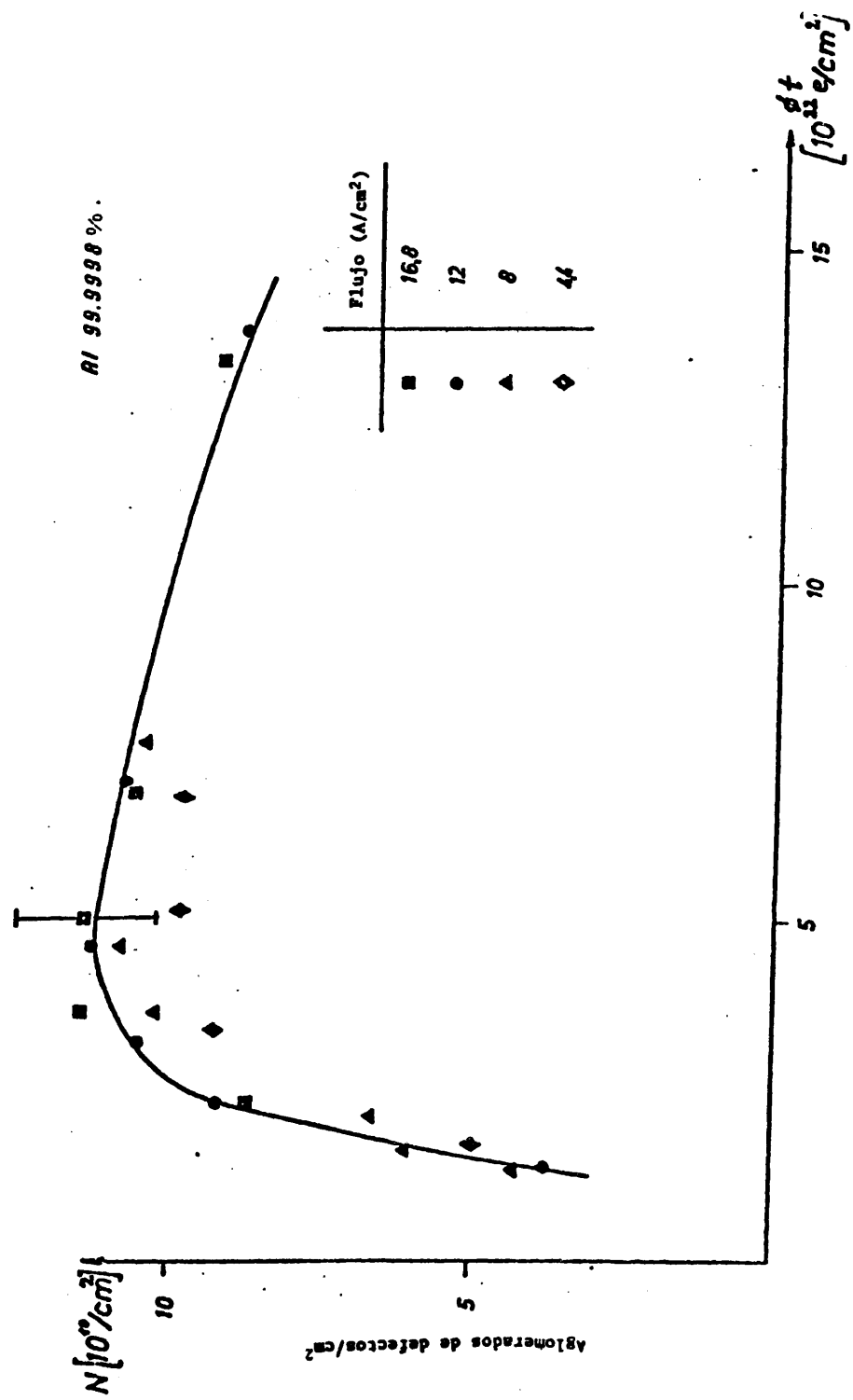


Fig. 5.18.- Variación del número de aglomerados con la dosis de irradiación.

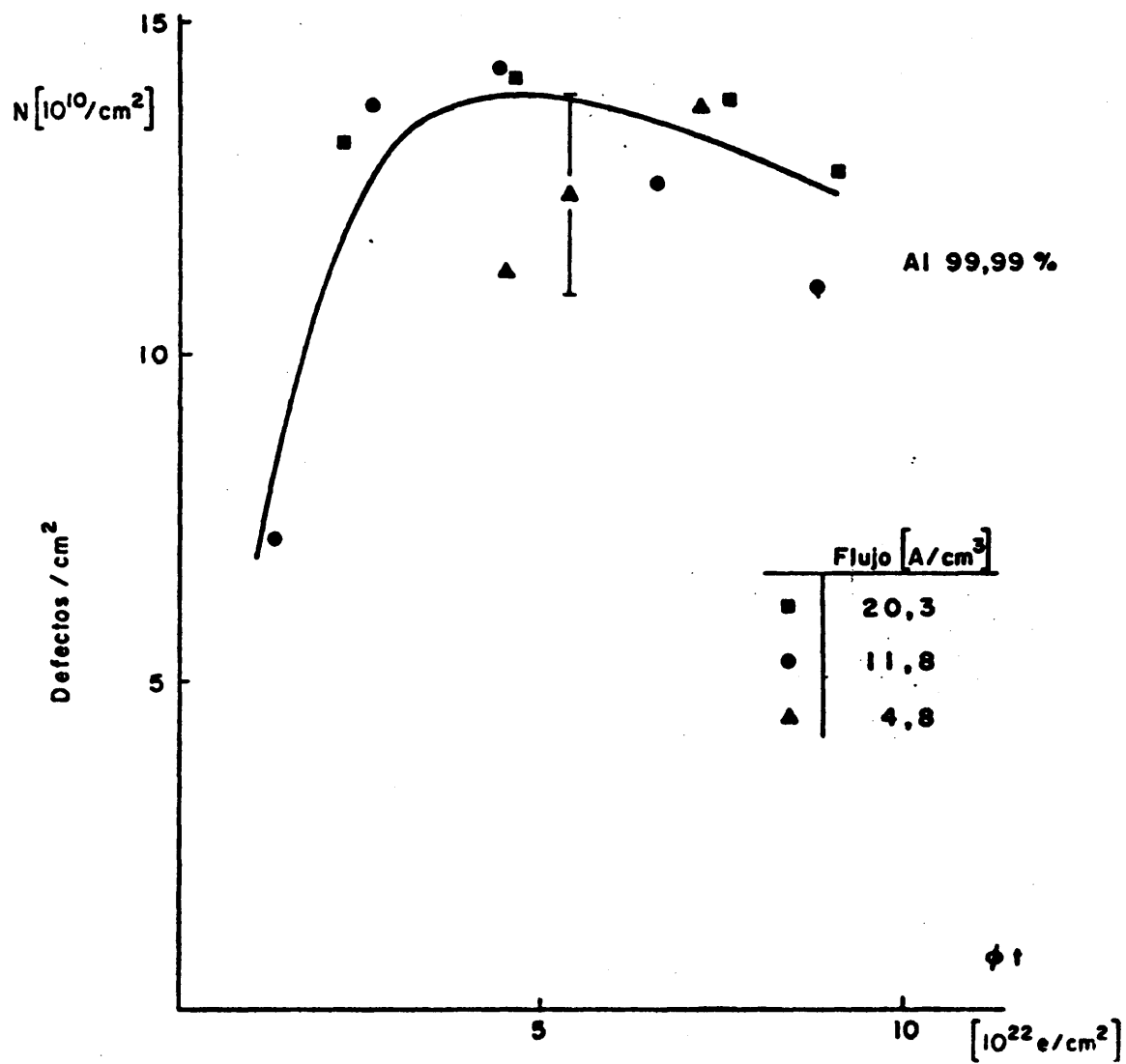


Fig. 5.19.- Variación del número de aglomerados con la dosis de irradiación.

de pares de Frenkel creados por los electrones es mayor. El factor de eficiencia será máximo para las zonas de 2000 Å de espesor y tenderá a cero para muestras muy gruesas.

Vamos a exponer en esta sección la relación entre el número de defectos puntuales creados y el número de ellos que llegan a aglomerarse. Además de tener una medida del factor máximo de eficiencia, podremos comparar nuestros resultados con los de otros autores (57).

En la gráfica (5.20) hemos representado la superficie ocupada por los lazos de dislocación, y el número de defectos puntuales que ella representa, en función de la dosis. Hemos irradiado con distintos flujos y el espesor de la muestra de unos 4000 Å. Se observa un crecimiento lineal del número de defectos con la dosis, que es independiente del flujo instantáneo. Este crecimiento solo se realiza hasta una dosis de  $\sim 8 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup>. A partir de este punto, no sólo no aumenta el número de defectos sino que se produce una ligera disminución hasta alcanzar un valor aproximadamente constante al aumentar la dosis de irradiación. Este hecho puede observarse directamente en la serie de fotografías (5.17).

En la tabla (5.2) presentamos algunos cálculos realizados para determinar la eficiencia de la aglomeración, a partir de los resultados

• TABLA 5.2

Dosis e/cm <sup>2</sup>	Concentración de átomos desplazados	Defectos producidos por cm <sup>3</sup>	Defectos en lazos por cm <sup>3</sup>
$2 \times 10^{22}$	$17,4 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{22}$	$0,9 \dots 2,5 \times 10^{18}$
$5 \times 10^{22}$	$43,5 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{22}$	$1,7 \dots 4,8 \times 10^{18}$
$8 \times 10^{22}$	$78,3 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{22}$	$3 \dots 8 \times 10^{18}$

que se representan en la gráfica (5.20). En ellos hemos considerado para el cálculo del número de defectos aglomerados para formar lazos, que el espesor de la muestra es de 4000 Å, como corresponde al valor real del espesor de la zona irradiada de la cual hemos obtenido las medidas.

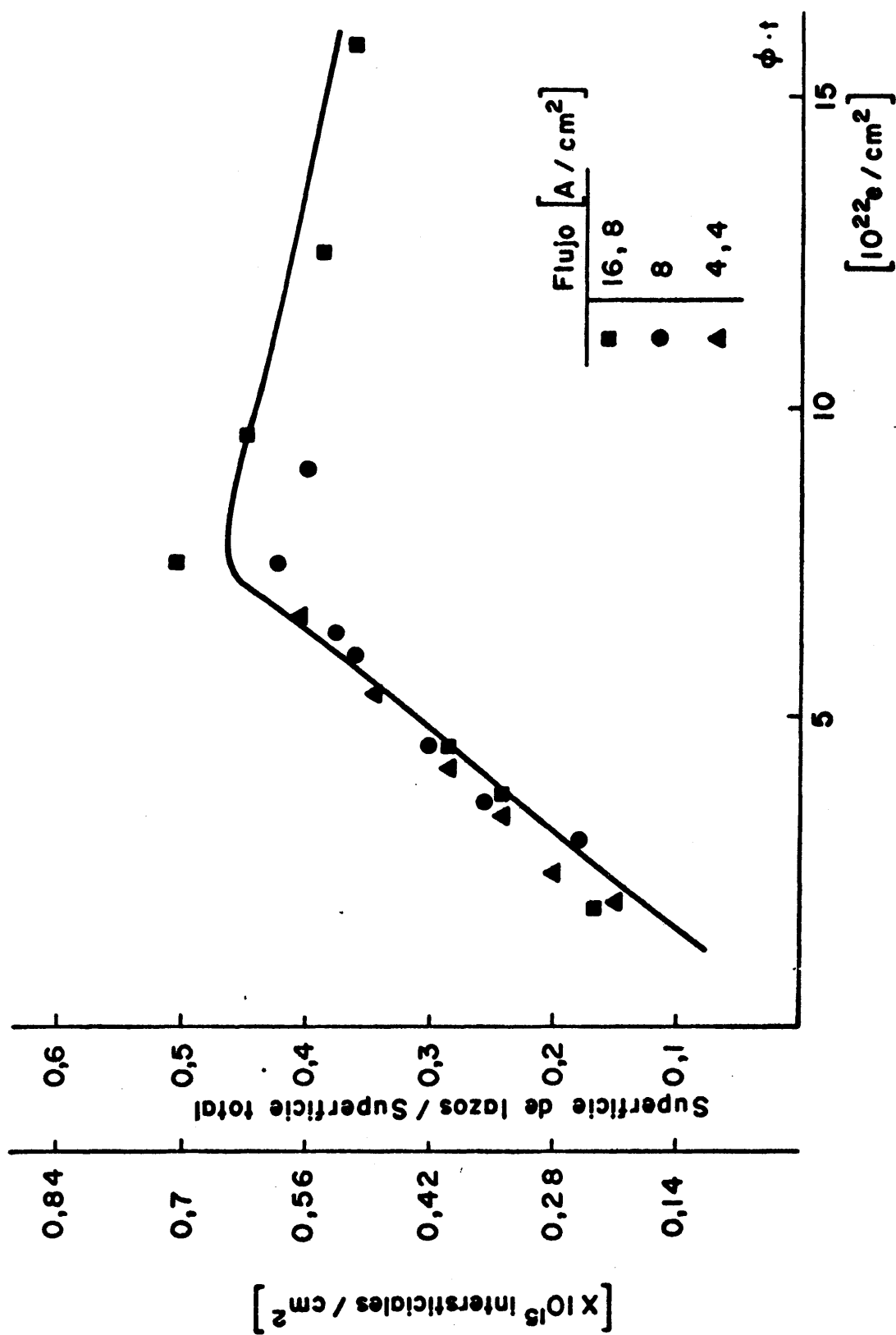


Fig. 5.20.- Variación del número de defectos puntuales con la dosis de irradiación.

El factor de eficiencia de la aglomeración o relación entre los defectos que se aglomeran para formar un lazo de dislocación y el total de defectos producidos es, en este caso, del orden del 0,02%. La dispersión en el número de defectos en lazos que damos en la tabla (5.2) es debida a la corrección, citada en la sección (3.3.6), entre la medida de la anchura del contraste del defecto y su tamaño real. En la gráfica (5.20) no se ha aplicado esta corrección.

Si tenemos en cuenta, que el número de aglomerados es independiente del espesor de la muestra, a partir de los 2000 Å (Fig. 5.14), se puede deducir el factor de eficiencia máximo a partir de los datos de la tabla (5.2). *El factor de eficiencia de aglomeración máximo es ~0,04%.*

#### 5.6.- Naturaleza de los defectos

La naturaleza intersticial o vacante de los pequeños aglomerados, se ha determinado haciendo uso de la teoría citada en la sección (3.3.4). Para ello hemos tomado la imagen de los defectos en condiciones dinámicas y formado un par estéreo de los mismos defectos en condiciones cinemáticas. Las fotografías (5.21) muestran estas tres imágenes. Los defectos que presentan contraste de elipse NB en la fotografía dinámica, se localizan en el par estéreo y se mide su posición en profundidad, comparando ésta con la dirección del vector  $\vec{T}$  de su contraste dinámico. Este estudio lo hemos realizado con los materiales A y B, en un gran número de muestras y analizando en cada muestra el número de defectos necesario para formular las conclusiones a que hemos llegado.

Los vectores difracción con los que hemos trabajado han sido los (111) y (200), siendo éste último más recomendable, por ser mayor la distancia de extinción para esta difracción.

En el caso del material A de mayor pureza, se observa que el sentido de las orientaciones del vector  $\vec{T}$ , cambia radicalmente de una a otra zona de profundidad, definidas por la teoría del contraste (75). En la primera zona L1 de  $0,3 \xi_g$  de espesor, la densidad de defectos es casi nula.



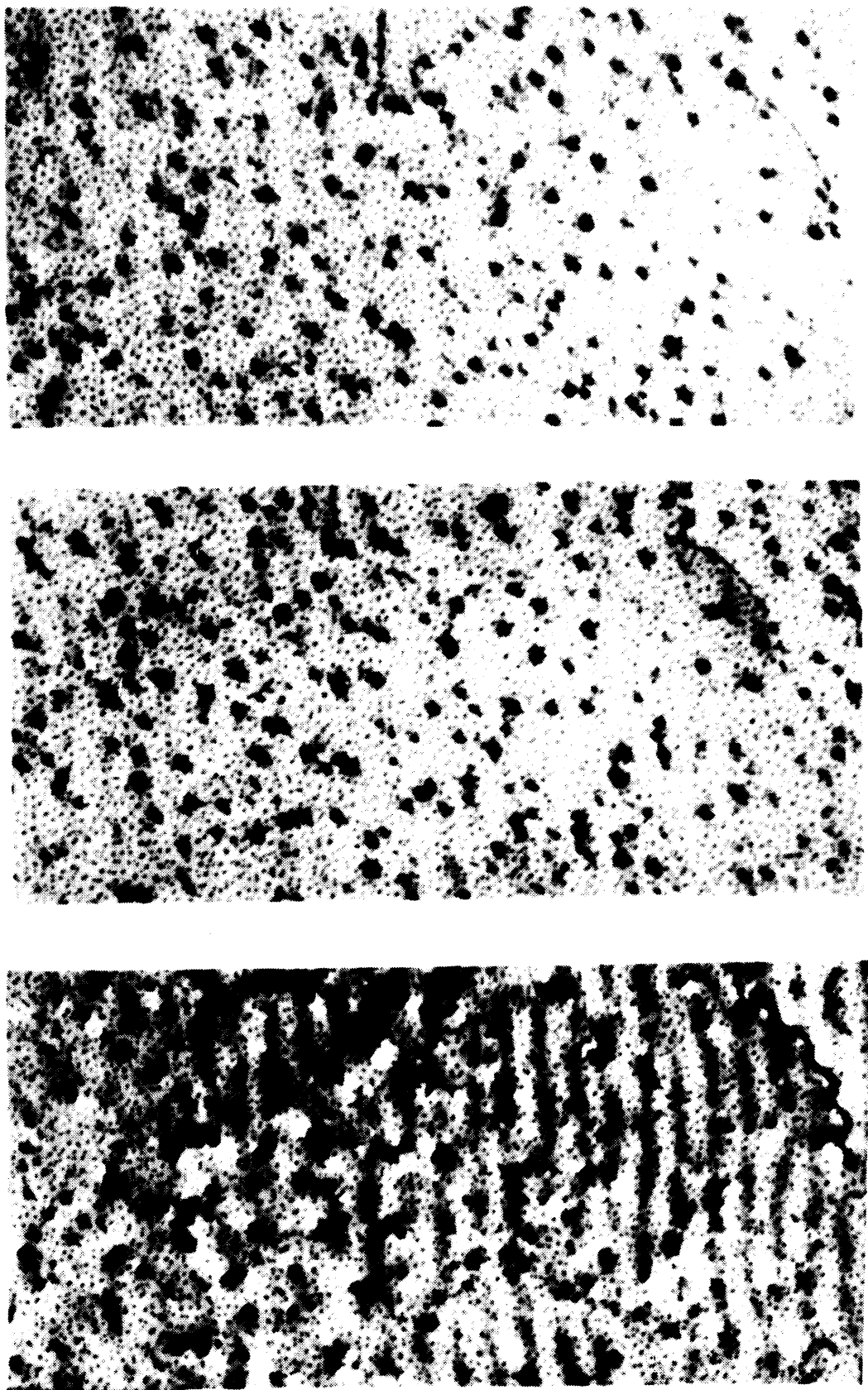


Fig. 5.21.- Par estéreo y foto en condiciones dinámicas de difracción correspondientes a la misma zona de la muestra.



En el material B aparecen más aglomerados en la zona L1 y las elipses NB presentan contraste en ambos sentidos independiente de la zona de profundidad en que se encuentren.

Analizada la dirección del contraste de las elipses en cada zona de profundidad, teniendo en cuenta las direcciones de entrada y salida de los electrones se ha obtenido para los dos materiales que:

- en Al 99,9998%: sólo existen aglomerados de INTERSTICIALES
- en Al 99,99: hay de los dos tipos, de INTERSTICIALES y de VACANTES.

### 5.7.- CRECIMIENTO Y TAMAÑO

La serie de fotografías (5.17) ilustran cualitativamente el crecimiento de los lazos de dislocación a medida que aumenta la dosis de irradiación. Los primeros defectos visibles tienen un tamaño de unos 30 Å de diámetro y son observables en los bordes de las franjas de extinción que aparecen en condiciones dinámicas en toda muestra de espesor variable. Nosotros hemos analizado el crecimiento de los lazos con la dosis, en condiciones cinemáticas de difracción, que son más favorables para este tipo de análisis por razones ya citadas. A los valores de los tamaños medidos en las micrografías, que son los que hemos representado en las gráficas de esta sección, ha de aplicárseles la corrección a que nos hemos referido en el apartado (3.3.6).

El crecimiento de algunos lazos individuales al aumentar el tiempo de irradiación aparece en la gráfica (5.22). Hemos partido de defectos con tamaños iniciales entre 80 y 110 Å, situados en la misma zona irradiada y medido su tamaño después de dosis sucesivas. Se observa que el crecimiento es lineal para pequeñas dosis y la pendiente de la recta que representa el crecimiento con el tiempo, es prácticamente la misma para todos los defectos. Para dosis superiores a  $4 \times 10^{22} \text{e/cm}^2$  se presenta una variación en la ley del crecimiento. Este no es el mismo para todos los defectos y de ello se desprende la dispersión en los tamaños alcanzados al ir aumentando la dosis. Se observa que los lazos más grandes en los primeros estadios de la irradiación, alcanzan generalmente mayores tamaños. A elevadas dosis los lazos pequeños son absor

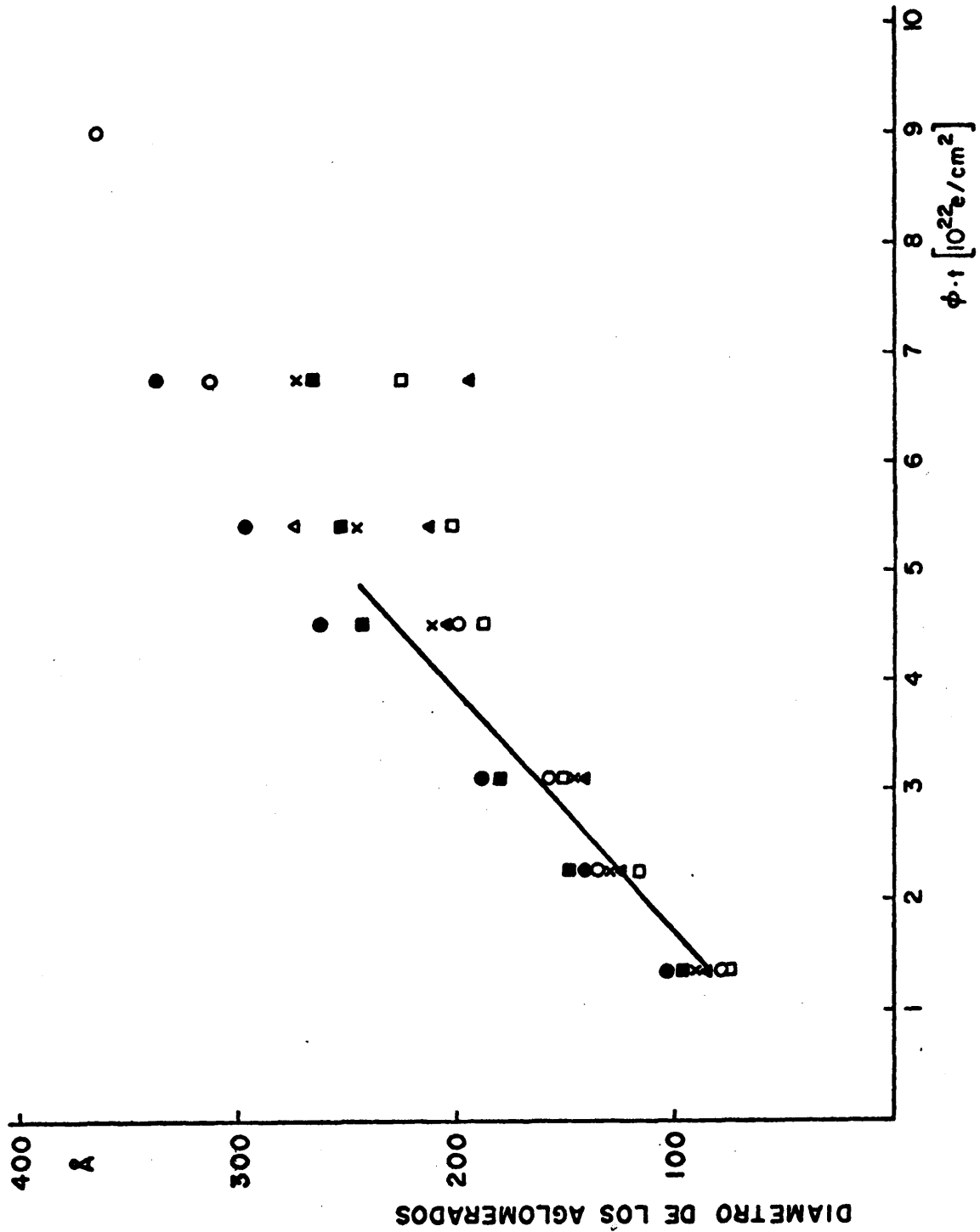


Fig. 5.22.- Crecimiento de los aglomerados con la dosis de irradiación.

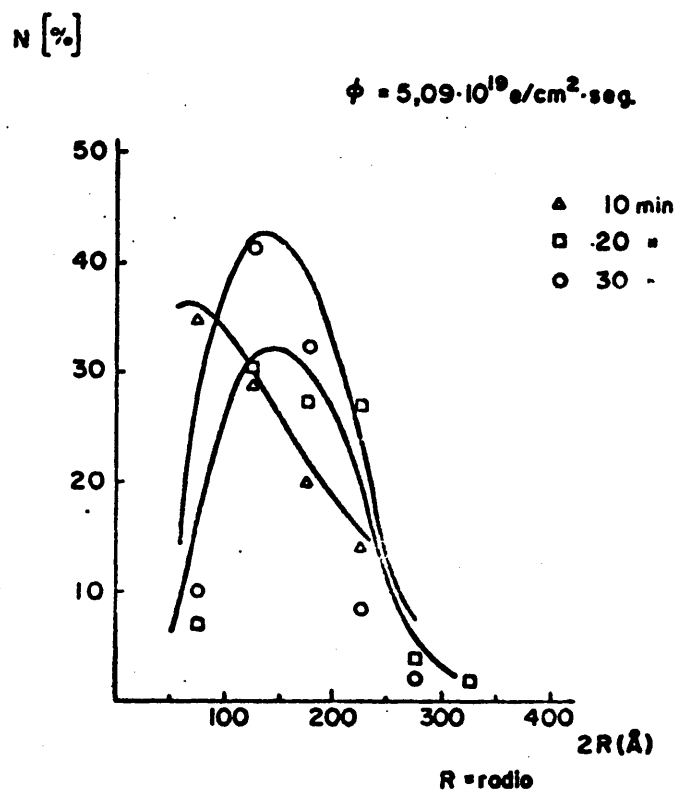
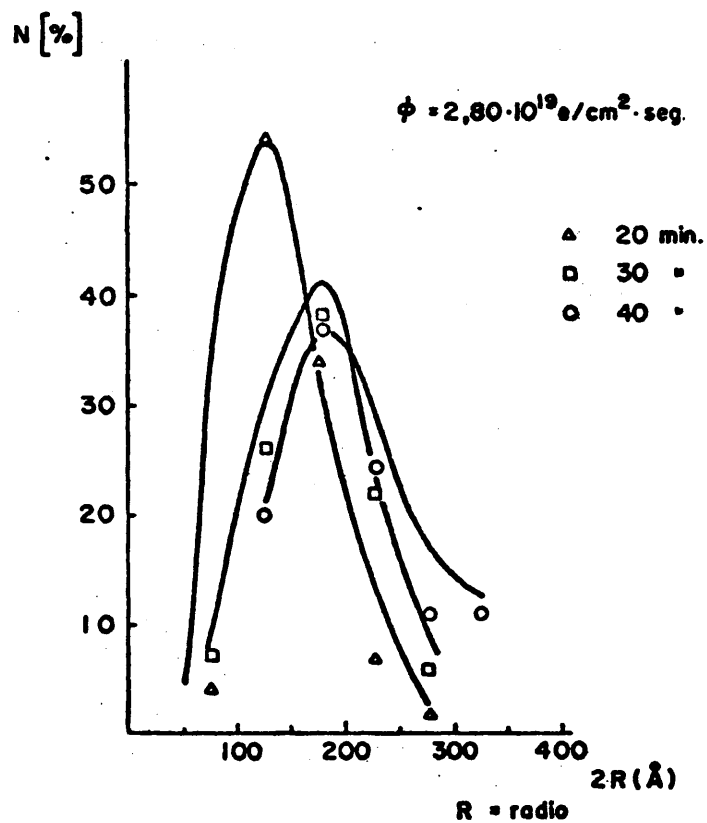


Fig. 5.23 (a), (b).- Distribución de tamaños para distintos flujos.

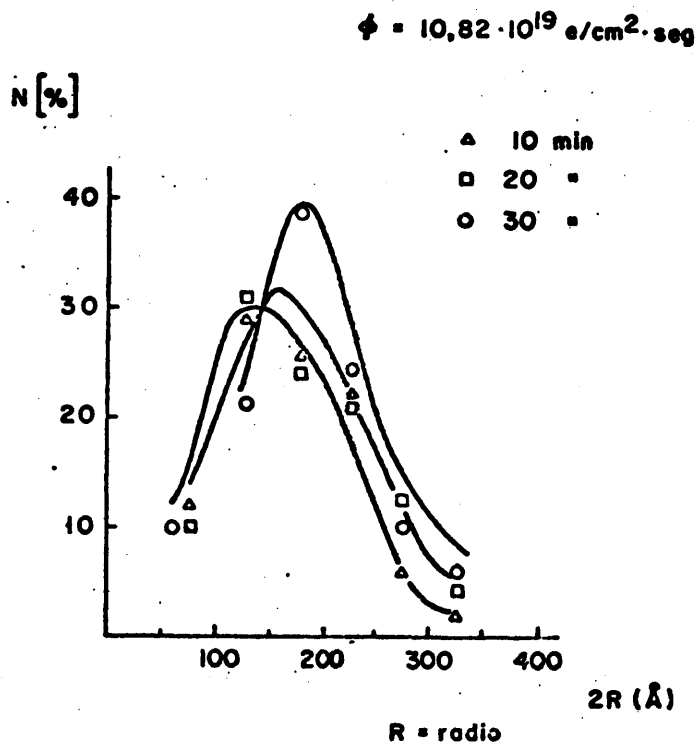
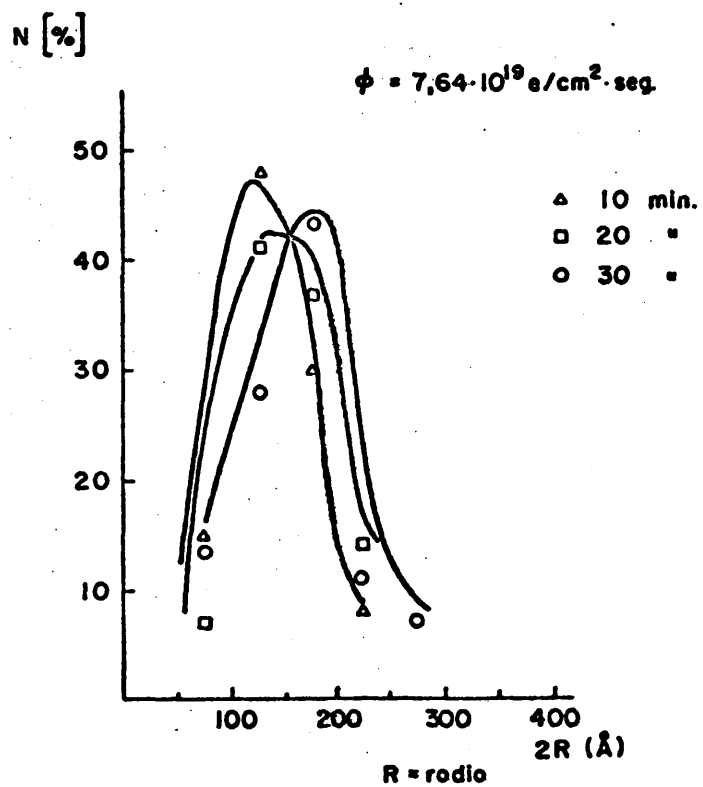


Fig. 5.23 (c),(d).- Distribución de tamaños para distintos flujos.

bidos por los grandes.

El tamaño máximo que se puede alcanzar irradiando a temperatura ambiente es de  $400 \text{ \AA}$ . Aún para dosis muy elevadas el tamaño máximo nunca llega a sobrepasar este valor. Sin embargo, la mayoría de los defectos no llegan a obtener tamaños tan grandes. Muchos desaparecen deslizando a la superficie a partir de los  $200 \text{ \AA}$  de diámetro, como puede observarse en la serie de fotografías (5.17).

En las gráficas (5.23) hemos representado la evolución de la distribución de tamaños al aumentar la dosis de irradiación para cuatro flujos diferentes. Puede observarse que los tamaños alcanzados son prácticamente independientes del flujo. Es decir que el crecimiento no depende del número de defectos puntuales creados en la unidad de tiempo. Para dosis muy pequeñas, el máximo de la curva de distribución se encuentra entre los  $50$  y  $100 \text{ \AA}$ . Este máximo se desplaza hacia tamaños superiores al aumentar la dosis, pero no pasa de los  $200 \text{ \AA}$ . En general, la mayoría de los defectos tienen tamaños comprendidos entre los  $100$  y los  $200 \text{ \AA}$ . Al aumentar la dosis tan sólo se observa que el espectro de tamaños se hace algo más ancho, aumentando ligeramente la densidad de lazos más grandes.

#### 5.8.- CAPA DE OXIDO DE LA SUPERFICIE

El conocimiento del espesor y la naturaleza de la capa de óxido que se forma en las superficies de la muestra, tanto por oxidación directa al aire como por anodización, tiene una gran importancia por dos razones:

- a) su presencia puede conducir a error experimental en la determinación de la naturaleza vacante o intersticial de los defectos, por la incertidumbre que crea en las medidas de profundidad;
- b) la naturaleza de la capa superficial es muy importante en su papel de sumidero de defectos puntuales.

Por estos motivos ha de prestarse una atención especial al problema de la capa de óxido superficial. En el apartado (3.1) ya hemos hecho referencia a este tema al que queremos añadir algunos datos experimentales.

La naturaleza de la capa de óxido no puede determinarse por difracción de electrones por transmisión, debido a que su pequeño espesor no permite la formación de un diagrama de difracción visible. El conocimiento que tenemos de su naturaleza, lo hemos obtenido de las referencias (59) y (87).

El espesor de la capa de óxido, lo hemos podido determinar de dos formas. Al observar en estéreo una zona de la muestra que contiene una dislocación, se comprueba que la dislocación termina a la altura de las islas de oro que marcan la superficie real de la muestra.

Al hacer recocidos en el interior del microscopio hemos observado que cuando la temperatura de la muestra alcanza los 200 grados, las capas de óxido de ambas superficies se desprenden del resto del material, apareciendo por los bordes del orificio central, como puede verse en la fotografía (5.24). Las islas de oro que reposan sobre una de las super-

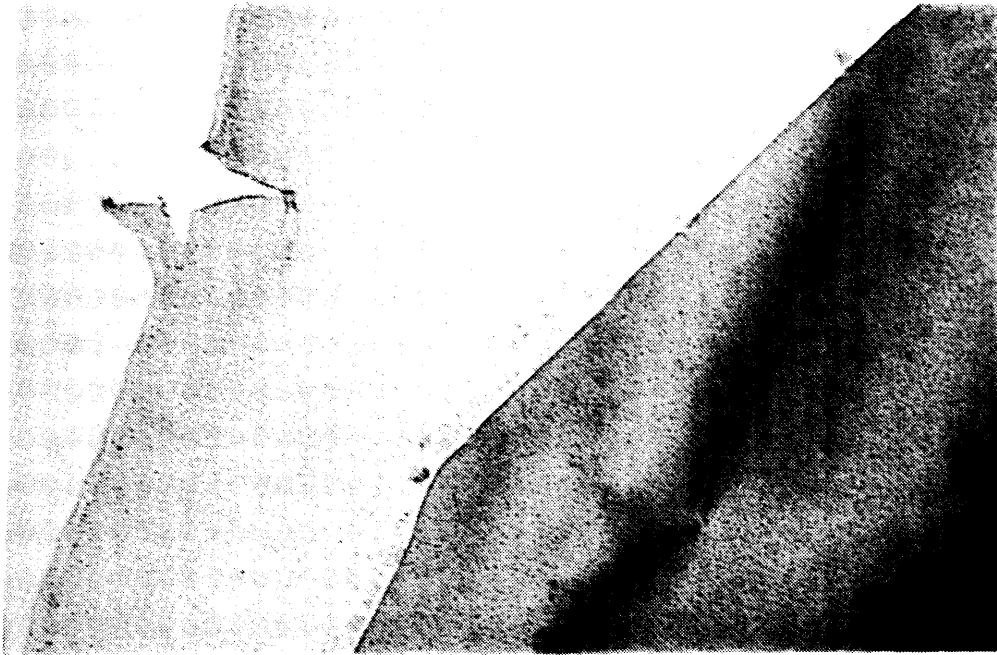


Fig. 5.24.- Capa de óxido que recubre ambas superficies. Sobre una de ellas se apoyan las islas de oro.



ficies se desplazan con su correspondiente capa de óxido. Tomando dos fotografías para observar en estéreo estas capas, hemos podido medir que la capa de óxido no excede los  $50 \text{ \AA}$  de espesor.

#### 5.9.- INFLUENCIA DE LA ORIENTACION

En la fotografía (5.25) se puede observar la influencia de la orientación cristalina sobre la que inciden los electrones, en el daño produ-

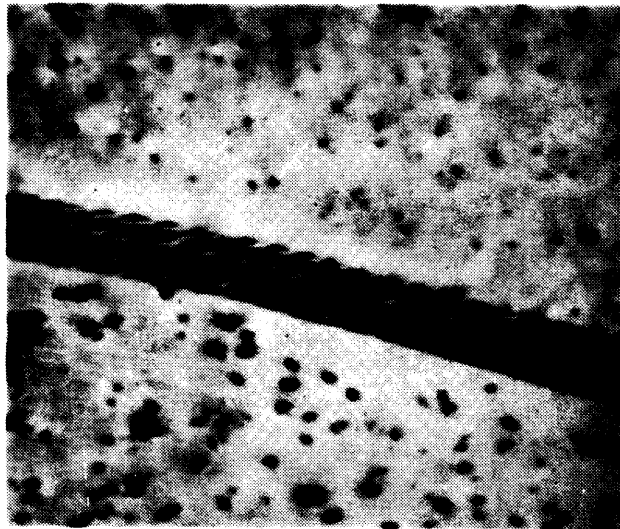


Fig. 5.25.- Evidencia de la influencia de la orientación de la muestra en el daño producido por el haz.

cido por la irradiación. En el experimento hemos centrado el haz de electrones sobre una frontera de grano de inclinación. El ángulo entre los dos granos cristalinos es de  $4$  grados. Las condiciones de difracción en ambos cristales son muy semejantes y próximas a condiciones dinámicas. Por este motivo, podemos asegurar que la desigualdad existente en el daño producido en ambos granos no es debida a un efecto de contraste. Tanto el tamaño como la densidad de lazos de dislocación visibles es mayor en uno de ellos.

En la gráfica (5.26) se dan algunos resultados cuantitativos de estas dependencias. Las orientaciones analizadas se encuentran entre la orientación  $\{110\}$  y la  $\{211\}$ . Para ello hemos inclinado el cristal

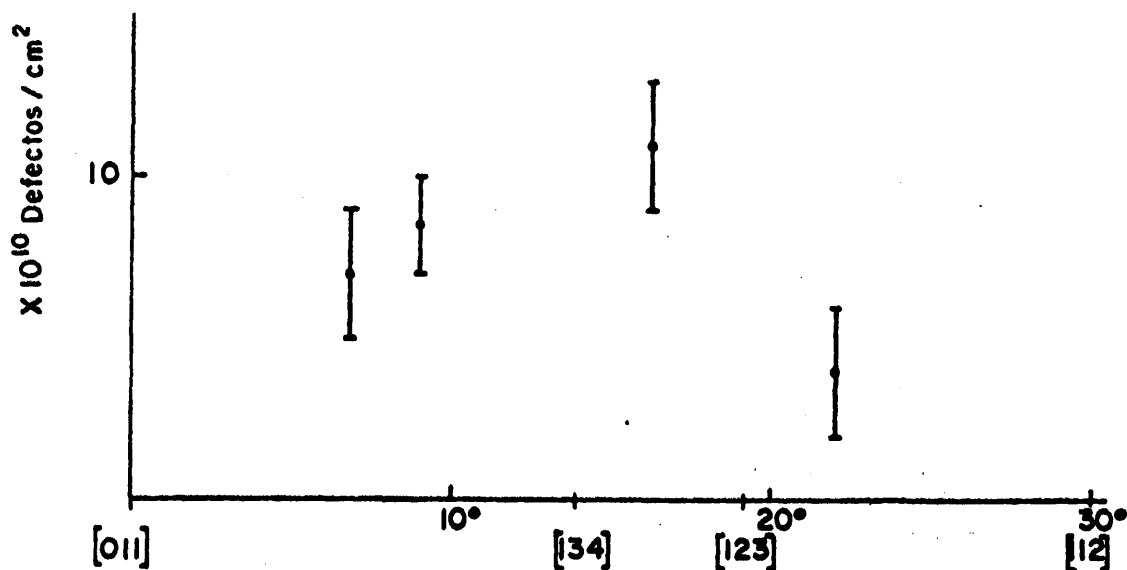


Fig. 5.26.- Variación en la densidad de defectos formados en función de la orientación sobre la que se irradia.

alrededor de la dirección  $[111]$  y realizado sucesivas irradiaciones. Se han irradiado zonas de igual espesor de un mismo monocristal, con el mismo flujo e idéntica dosis. Se observa en la gráfica, que la densidad de defectos alcanza un máximo a los 14 grados de  $\{110\}$ , que en esa dirección coincide exactamente con la orientación  $\{134\}$ .

También hemos analizado la evolución de la densidad de lazos de dislocación al aumentar la dosis, para orientaciones entre la  $\{100\}$  y la  $\{310\}$  en la dirección  $[200]$ . De forma análoga al caso anterior todas las irradiaciones se han realizado con el mismo flujo y sobre zonas del mismo espesor. En la representación de la Fig. 5.27 se muestran los resultados de este estudio. Se observa que el número de defectos alcanza un valor máximo para disminuir luego ligeramente. Este valor máximo es distinto para cada orientación y aparece en cada caso al cabo de una dosis de irradiación diferente. En el triángulo elemental a la derecha de la gráfica se pueden apreciar las orientaciones correspondientes a los valores de densidades representados.

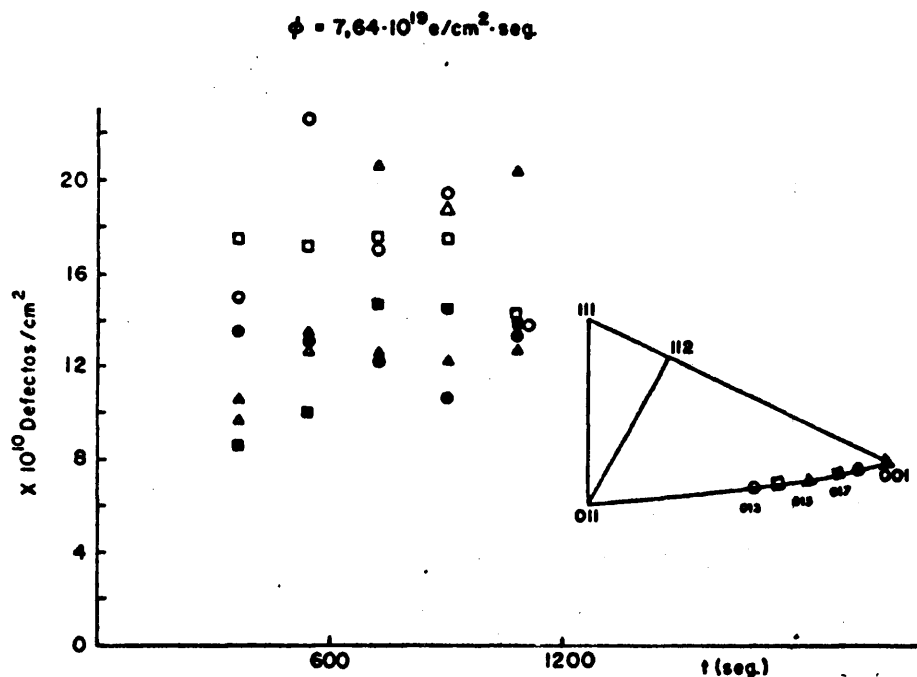


Fig. 5.27.- Variación de la densidad de aglomerados con la dosis para distintas orientaciones de la muestra.

## 5.10.- IRRADIACION EN FRONTERAS DE GRANO

En el curso de nuestro trabajo hemos observado, al irradiar sobre distintos tipos de fronteras de grano, que el comportamiento de las mismas como sumidero de defectos puntuales es muy diverso. Este efecto se revela directamente en el microscopio al variar la distribución de los aglomerados en la frontera con respecto al resto del material. En este apartado daremos cuenta de estas observaciones.

### 5.10.1.- Subfronteras y fronteras de inclinación

En la fotografía (5.28) se puede observar la zona libre de defectos que se origina al irradiar sobre una subfrontera de grano. Esta zona tiene un espesor de 800 a 1000 Å. El efecto es un hecho general que se pone de manifiesto en todas las sub-fronteras observadas del mismo tipo. Están formadas por dislocaciones entrelazadas que separan dos zonas del cristal entre las que existe una diferencia de orientación muy pequeña, del orden de unas décimas de grado.





Fig. 5.28.- Irradiación sobre sub-frontera de grano.

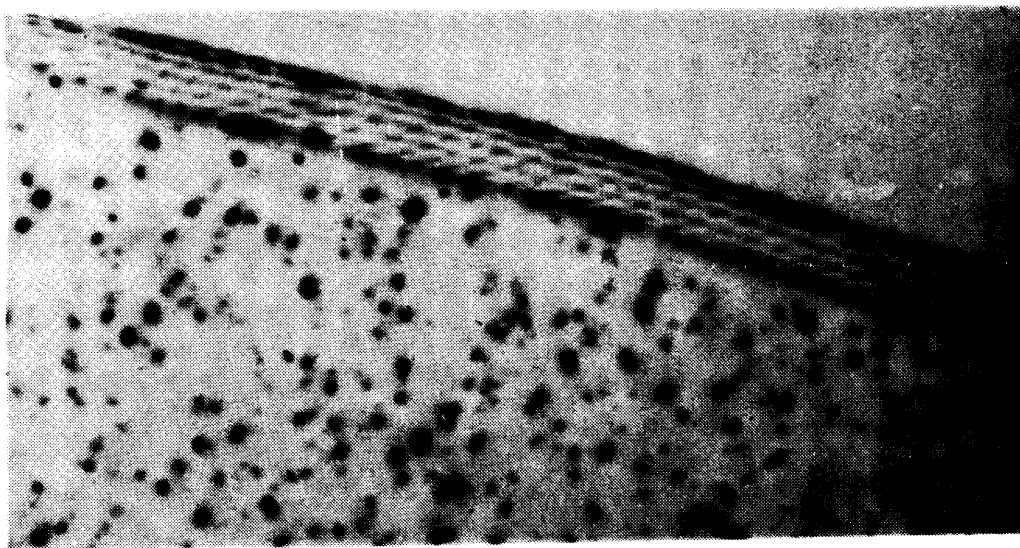


Fig. 5.29.- Dislocaciones de reajuste y efecto de la irradiación sobre una frontera de grano.



En la fotografía (5.29) se presenta el efecto de la irradiación sobre una frontera de grano de inclinación formada por una pared de dislocaciones paralelas. El ángulo entre las orientaciones cristalinas de los granos que forman la frontera es de 4 grados. La disposición de las dislocaciones es muy regular. También se puede apreciar la presencia de franjas paralelas alternativamente claras y oscuras en la dirección de la frontera. La aparición de estas franjas en fronteras de grano de inclinación está plenamente aclarada por la teoría del contraste de difracción (65). En la fotografía apenas si puede apreciarse el efecto de la frontera sobre la distribución de defectos. Sin embargo, al observar la imagen en estéreo, se hace evidente la existencia de una zona completamente libre de defectos a lo largo de la frontera. El espesor de esta zona es de 200 Å .

Existen otras fronteras de inclinación que presentan también el contraste de franjas paralelas, pero en las que no son visibles, bajo ninguna condición de difracción, las dislocaciones de reajuste. Los granos cristalinos separados por estas fronteras presentan diferentes orientaciones y diferentes ángulos entre ellos. Nosotros hemos medido valores de ángulos comprendidos entre 2 y 10 grados. Se ha observado que fronteras de este tipo, con el mismo contraste, presentan dos formas diferentes de comportamiento frente a la irradiación. En algunas, como en la de la fotografía (5.30) se observa tan sólo un pequeño aumen

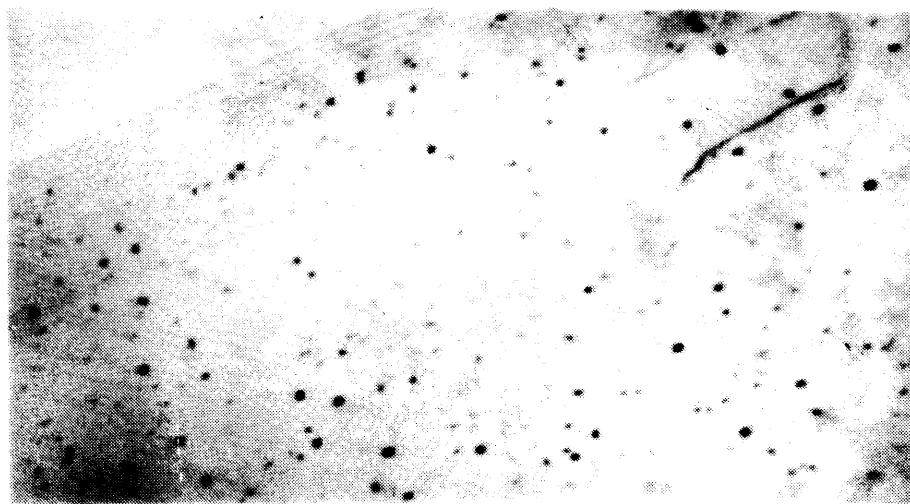


Fig. 5.30.- La frontera de grano modifica la distribución de defectos en espesor.





to en la densidad de defectos en la zona próxima a la frontera. Analizada esta misma imagen en estéreo, es interesante apreciar que en esta zona, los defectos se encuentran homogéneamente distribuidos en todo el espesor de la muestra. La distribución en capas que dimos a conocer en el apartado (5.5) no se presenta en las inmediaciones de la frontera.

Otras fronteras con el mismo contraste, como la que se observa en la fotografía (5.31) contienen una densidad de defectos muy elevada comparada con la existente en los dos cristales que separa. En este caso, se trata de una muestra de material  $c$ , con mayor contenido de impurezas. También se ha observado en los otros materiales, aunque el aumento de densidad en la frontera de grano no es tan acusado. La distribución de los defectos en espesor, en la zona de la frontera también es homogénea.

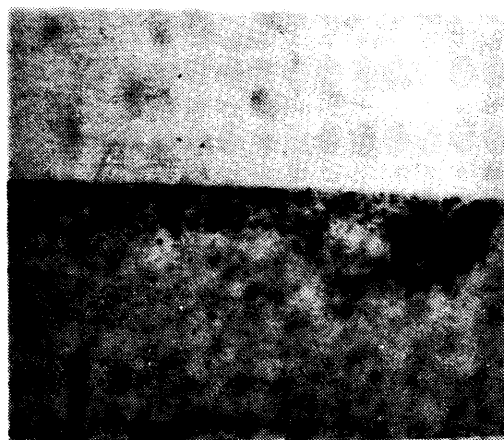


Fig. 5.31.- Aglomeración preferente de defectos en una frontera de grano.

#### 5.10.2.- FRONTERAS DE MACLA

En las muestras policristalinas que hemos utilizado en nuestro trabajo, existen muchas fronteras de grano de diversos tipos. Las fronteras de macla se observan, en cambio en raras ocasiones. Al irradiar sobre fronteras de macla hemos visto que los defectos que se originan presentan características muy peculiares. Las fotografías de la serie (5.32) muestran distintas secuencias en la irradiación de una frontera de macla. En ellas se observa la formación de grandes defectos de forma triangular. La frontera se identificó por medio de los puntos de macla, presentes junto a los *spots* de difracción del correspondiente diagrama de la zona.



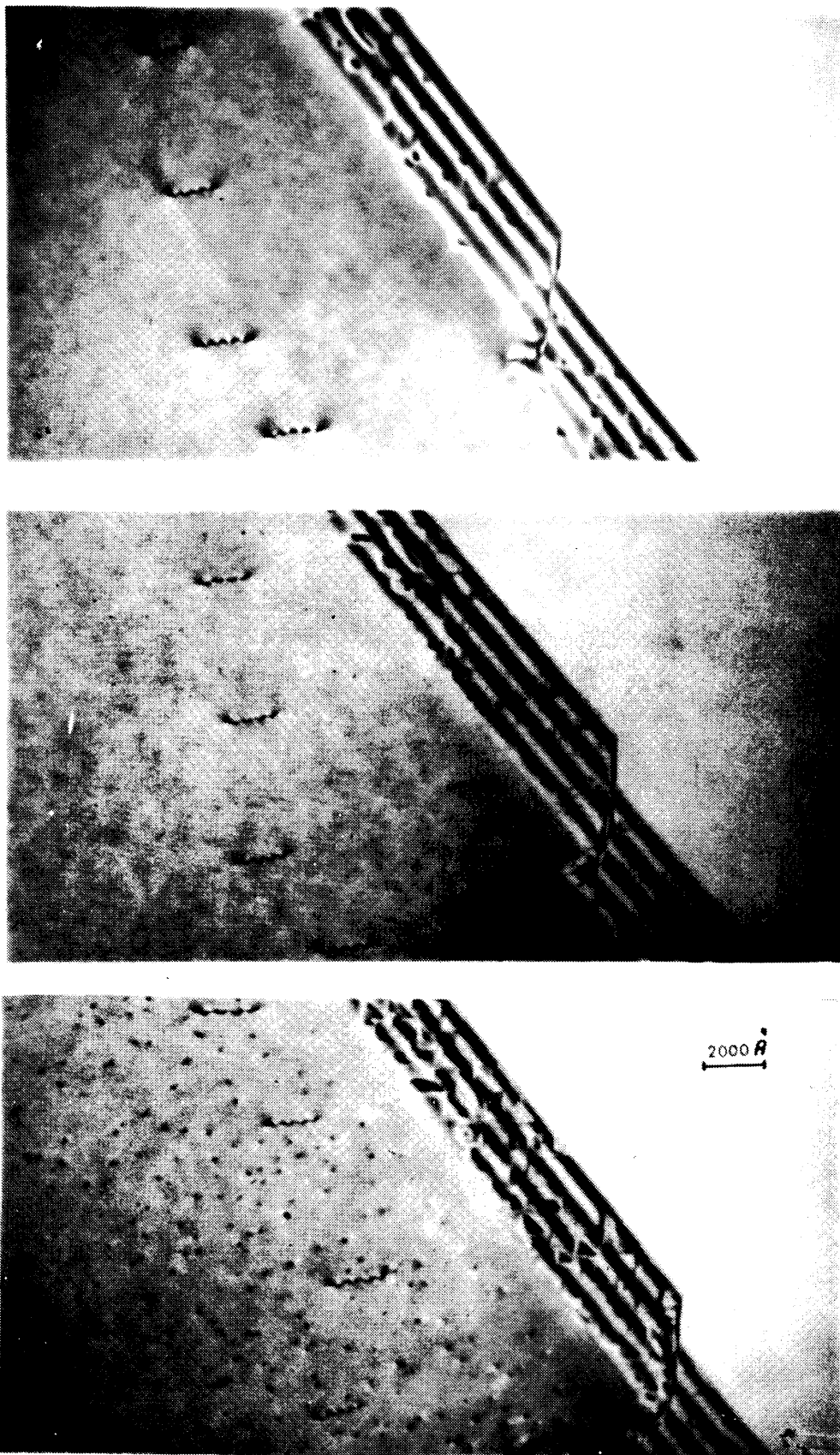


Fig. 5.32.- Secuencia de irradiación sobre una frontera de macla.



La geometría de la lámina cristalina en la frontera se ilustra en la Fig. 5.33, los granos I y II tienen orientaciones próximas a la (100) y el plano de la frontera es un plano (111). La irradiación correspondiente a las fotografías (5.32) se llevó a cabo centrando el haz de electrones sobre el grano I, por lo que es de suponer que los defectos observados se han nucleado en la interfase inferior de la frontera de macla.

Los defectos se hacen visibles después de 6 minutos de irradiación con un flujo de  $5 \times 10^{19}$  electrones/cm<sup>2</sup>.seg. Casi todos los defectos tienen una forma triangular bien definida y de la misma configuración. Se observa que al irradiar sobre el grano II, se invierte la configuración de los triángulos, en el sentido que se representa en la Fig. 5.33. El tamaño de los triángulos llega a alcanzar los 1000 Å, siendo en general considerablemente mayores al de los defectos formados en el resto del cristal. En algunos lazos se observa la nucleación de lazos pequeños en su interior que también presentan la misma configuración trian

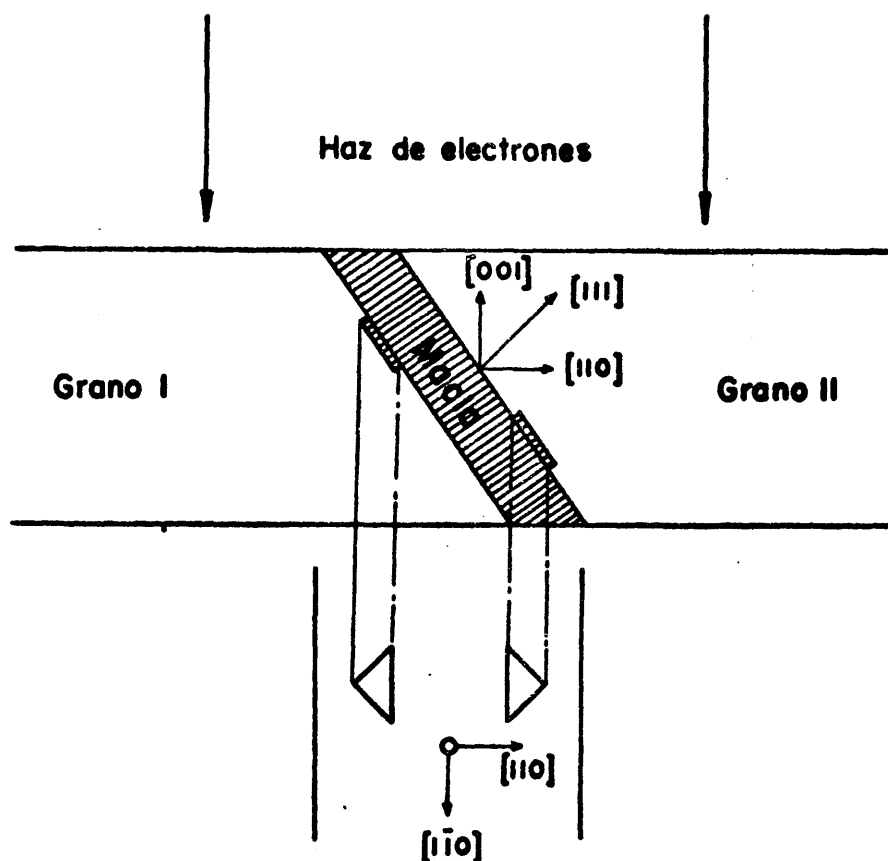


Fig. 5.33.- La geometría de la lámina que contiene una frontera de macla.



gular.

Al aumentar la dosis se observa que el tamaño crece mientras que la densidad permanece casi constante. En la zona de la muestra próxima a la frontera, apenas si se observan pequeños aglomerados. El espesor de esta zona libre de defectos es de  $\sim 1200 \text{ \AA}$ .

Al variar las condiciones de difracción, se observa que en la frontera existe una red de dislocaciones de reajuste. (Fotografía (5.34))

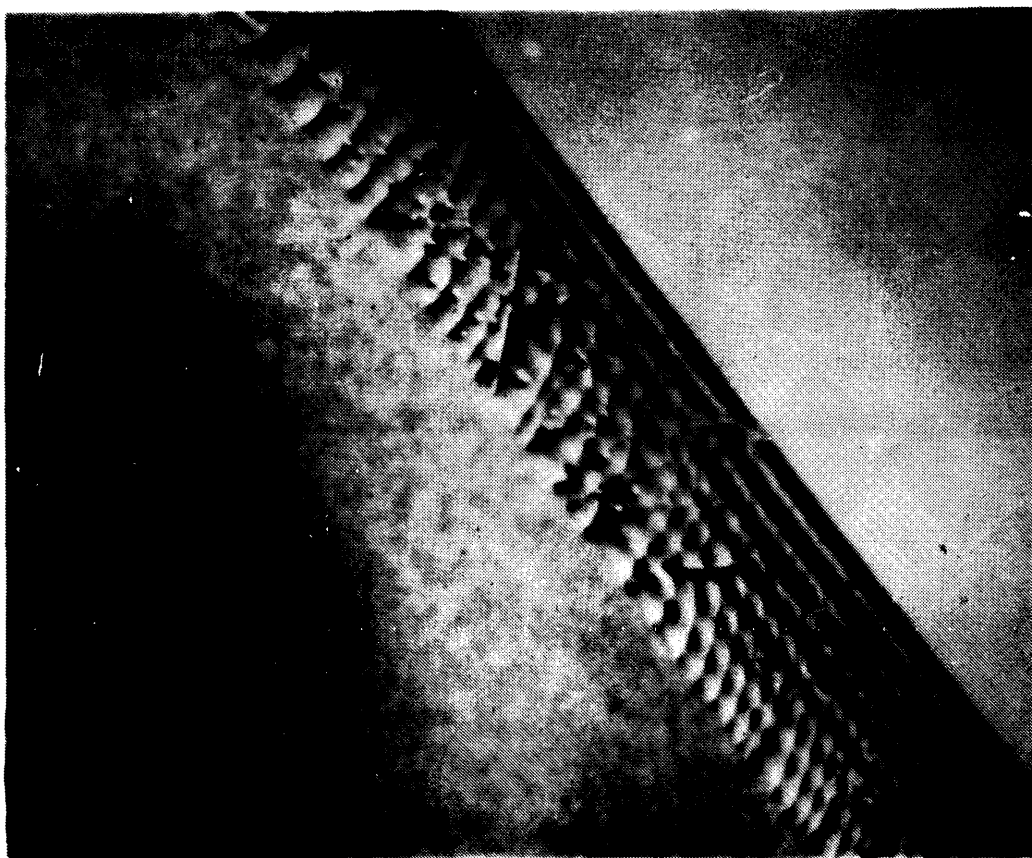


Fig. 5.34.- Dislocaciones en una frontera de macla.

Suponemos que los lazos triangulares, son lazos de Frank, del mismo

- no tipo de los que se crean en el resto del material, pero no hemos podido obtener más información experimental sobre ellos debido a la poca frecuencia con que se observan estas fronteras de macia.



## RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA IRRADIACION CON ELECTRONES A ALTAS TEMPERATURAS

### 6.1.- GENERALIDADES

La irradiación con electrones de 200 keV a altas temperaturas se ha realizado utilizando el portamuestras de calentamiento del microscopio JEM 200. El aumento de la temperatura de la muestra debido al haz de electrones es según los cálculos de Fischer (61) muy pequeño para materiales de alta conductividad térmica y pequeña densidad. Para las condiciones de nuestros experimentos esta elevación no excede a los 10°C.

El material utilizado para los experimentos a altas temperaturas ha sido en todos los casos el aluminio ultrapuro (99,9998%).

Las temperaturas a las que se han irradiado las muestras han sido de 75 , 125 , 150 , 175 y 200°C . Hasta 175 grados se observa la formación de lazos de dislocación, aunque en muy pequeña densidad, pero a 200 grados no aparece defecto visible al microscopio.

En las fotografías (6.1) se puede observar los defectos originados a las distintas temperaturas de irradiación. El contraste de los defectos no es el de pequeños aglomerados, como ocurre a temperatura ambiente, sino el de lazos planos, que por su tamaño, presentan su forma resoluble al microscopio. A temperaturas inferiores a 175 grados, tienen todos forma circular, apareciendo elípticos en la micrografía. a 175 grados se encuentran algunos con formas rómbica y triangular. A partir de 150 grados se observa la nucleación de lazos dobles, en los cuales el interior tiene forma triangular.

Se observa en las fotografías (6.1) que el tamaño de los lazos aumenta con la temperatura, mientras disminuye su densidad.

También hemos tomado pares estéreo para la observación de la distribución en profundidad. A temperaturas superiores a la ambiente, los



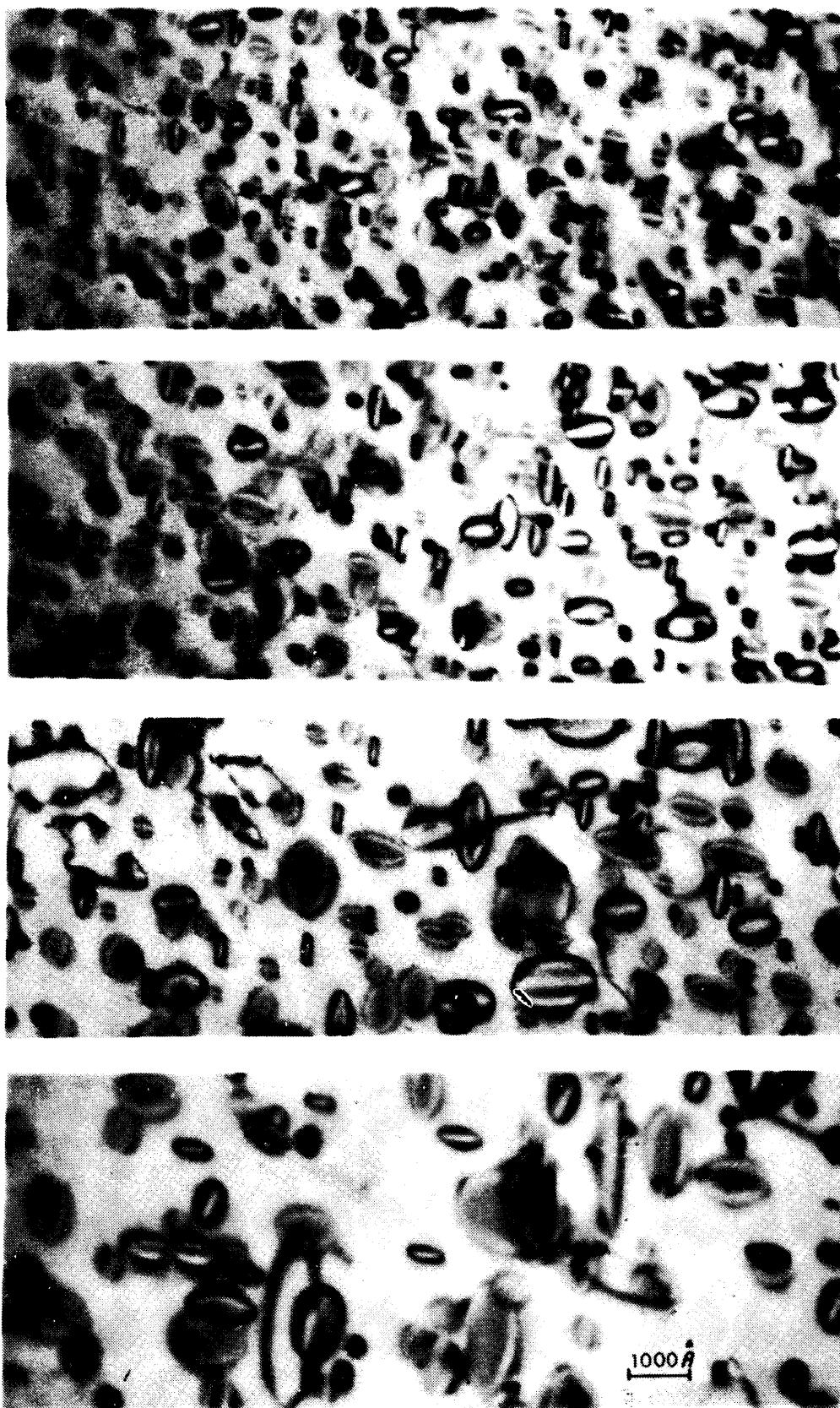


Fig. 6.1.- Lazos de dislocación formados al irradiar a distintas temperaturas. a) 75°C ; b) 125°C ; c) 150°C ; d) 175°C.



Lazos de dislocación se encuentran *homogéneamente distribuidos por todo el espesor de la muestra*. En las muestras irradiadas a 75 grados, los lazos situados en el centro de la lámina, son algo más pequeños que los más próximos a las superficies. Esta distribución en espesor es independiente del grosor de la lámina.

## 6.2.- NATURALEZA Y CARACTER DE LOS LAZOS DE DISLOCACION

El análisis de los lazos revela que se trata de lazos de Frank, del tipo de los que se forman también a temperatura ambiente. La falta de apilamiento que contiene este tipo de defecto, se hace visible para determinadas condiciones de difracción, como puede apreciarse en las fotografías (6.1.c). En algunos desaparece la falta de apilamiento, convirtiéndose en lazos perfectos que pueden deslizar a lo largo del cilindro que determina su plano y su vector de Burgers, pudiendo, incluso, desaparecer en la superficie. En las fotografías (6.2) se muestran las huellas debidas al deslizamiento de un lazo de forma rómbica y a la desaparición de otro de gran tamaño.

La naturaleza vacante o intersticial de los defectos, se determinó por el procedimiento descrito en la sección (3.3.3). Para ello tomamos pares estéreos de la misma zona y formamos la imagen de los defectos con vectores  $\vec{g}$  opuestos. En las fotografías (6.7) se puede observar la variación del contraste de *dentro a fuera* de la proyección real del lazo sobre el plano de la imagen, al invertir el sentido del vector difracción. Como resultado del análisis, hemos obtenido que todos los lazos de dislocación formados son de *naturaleza intersticial*.

## 6.3.- VARIACION DE LA DENSIDAD CON LA TEMPERATURA

La densidad de los lazos de dislocación disminuye sensiblemente al aumentar la temperatura de irradiación. Este hecho se observa en las fotografías (6.1) y se ilustra en las gráficas (6.3) y (6.4). En la primera se puede apreciar que interpolando la gráfica, la densidad se hace nula para una temperatura de irradiación de 180 grados. La segunda muestra,



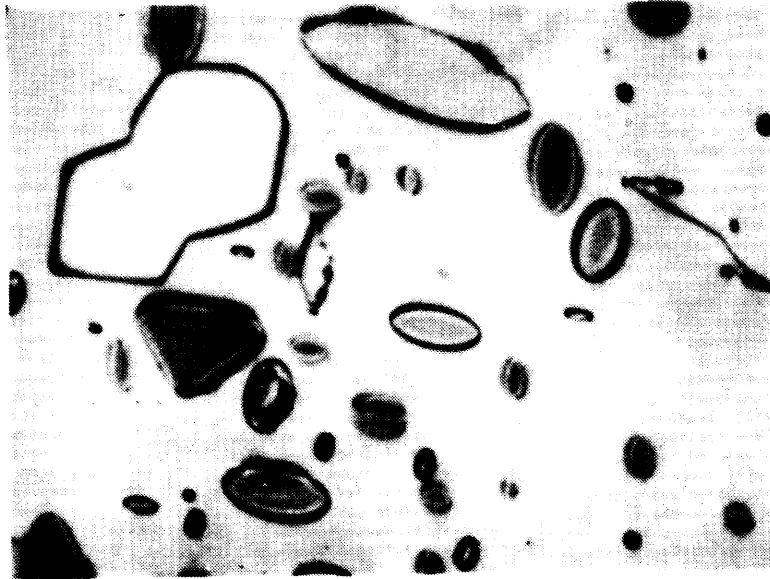


Fig. 6.2.- Deslizamiento y desaparición de lazos prismáticos.





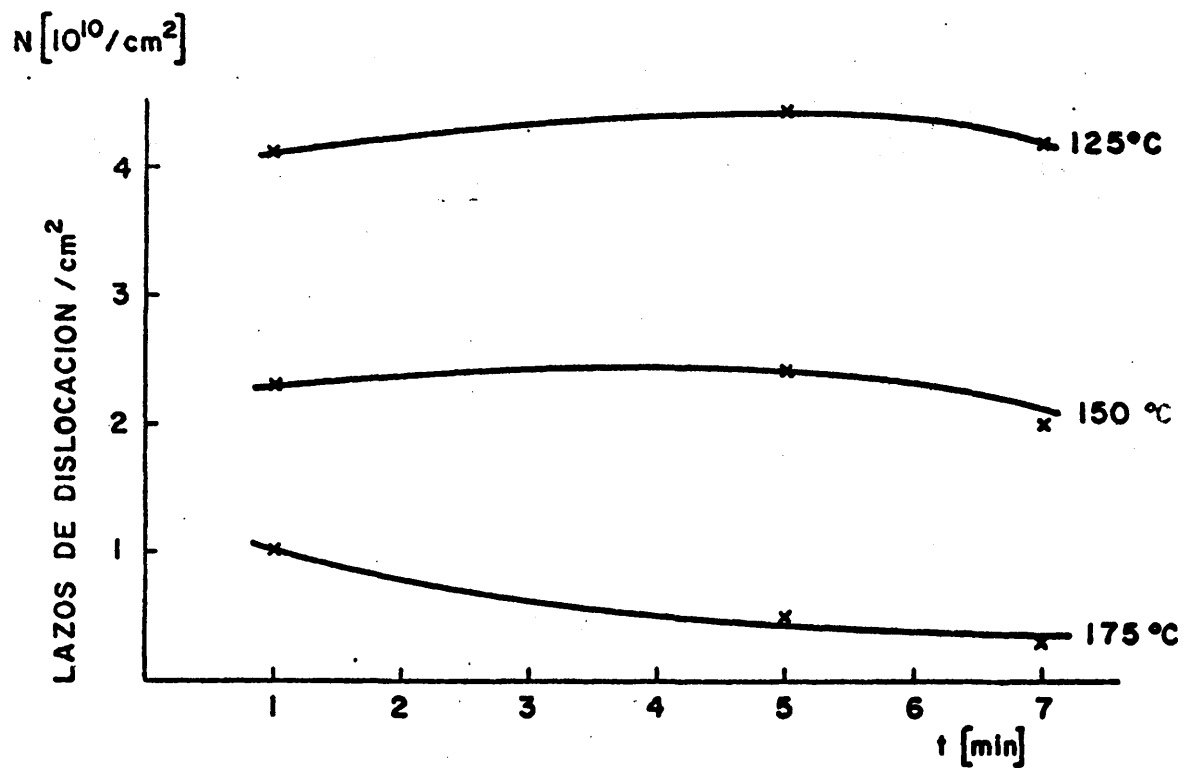


Fig. 6.3.- Variación de la densidad de lazos de dislocación con la dosis, para distintas temperaturas de irradiación.

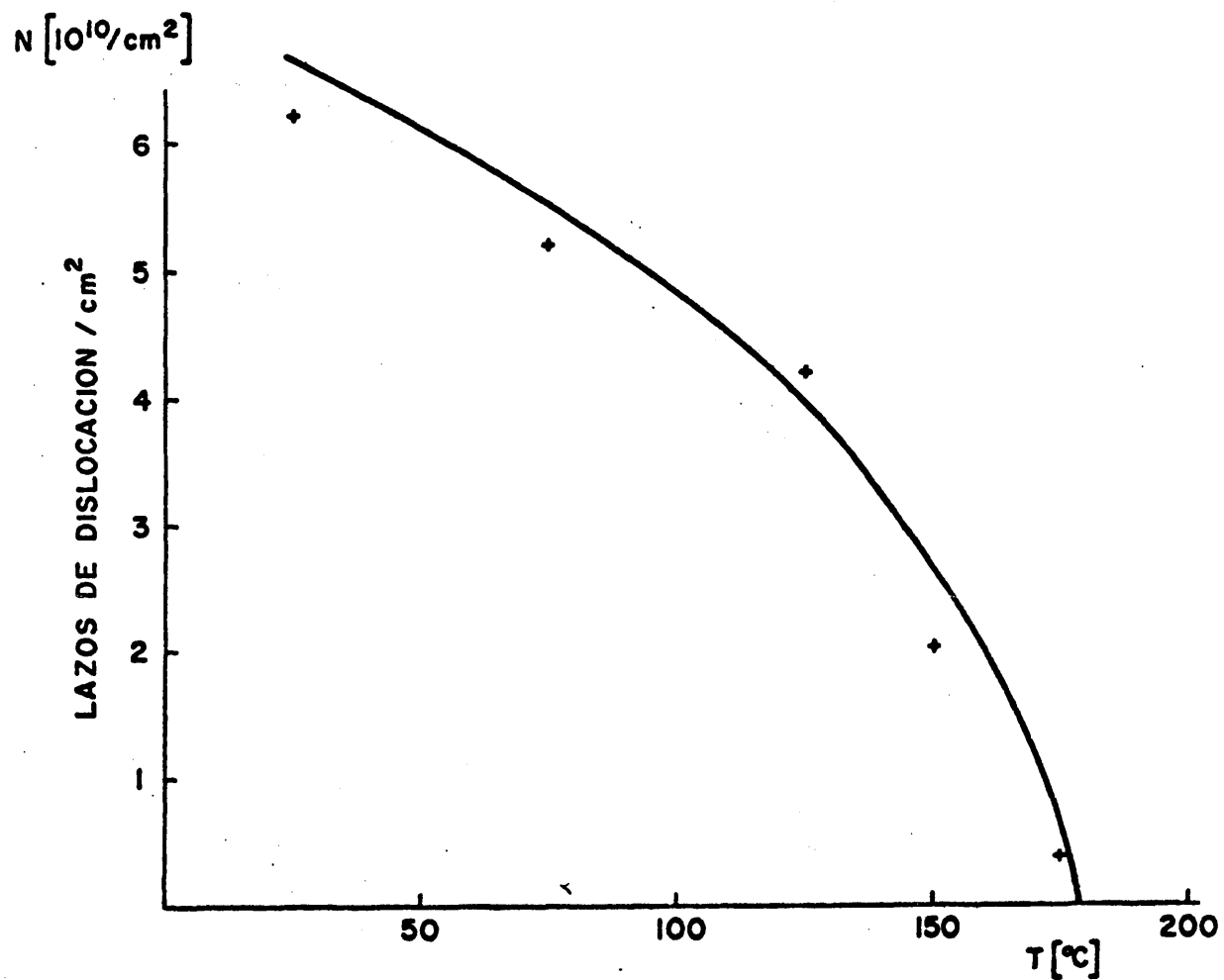


Fig. 6.4.- Disminución de la densidad de lazos de dislocación al aumentar la temperatura de irradiación.

que hasta 150 grados existe un ligero aumento de la densidad de defectos con la dosis en los primeros estadios de la irradiación, para luego volver a descender ligeramente y permanecer aproximadamente constante. Sin embargo, a 175 grados, el número máximo de defectos aparece a los pocos segundos de comenzar a irradiar, en el momento en que se hacen los defectos por primera vez visibles. A continuación, solo se observa una fase de crecimiento. Algunos lazos desaparecen y otros crecen a expensas de los demás, por lo que la densidad decrece rápidamente con la dosis. A esta temperatura los defectos crecen y desaparecen durante la observación, cuando el flujo es un orden de magnitud inferior al de la irradiación controlada.

#### 6.4.- CRECIMIENTO Y TAMAÑO

En esta sección nos vamos a restringir a la influencia de la temperatura de la muestra durante la irradiación en el tamaño alcanzado por los defectos originados. Para ello hemos determinado los tamaños máximos observados a las diferentes temperaturas. Estos valores los hemos representado en la gráfica (6.5). Se puede apreciar que la curva de crecimiento tiene forma exponencial y que a 180 grados, el tamaño sería infinito, lo cual concuerda con la observación de que por encima de los 175 grados no se forman defectos visibles.

En la gráfica (6.6) se presenta la distribución de tamaños para cada temperatura de irradiación. La curva es estrecha para bajas temperaturas y se ensancha ampliamente al aumentar la temperatura, a la vez que se desplaza la posición de su máximo hacia tamaños superiores.

Como hemos señalado en el apartado anterior, la dinámica de los defectos a 175 grados evoluciona tan deprisa, que se observa el crecimiento y la modificación de los lazos con flujos normales de observación. Concretamente hemos apreciado que los lazos triangulares que se nuclean en el interior de los circulares, crecen durante la observación normal. Las fotografías (6.7) muestran una secuencia de este crecimiento. El lazo triangular se forma inicialmente junto a la periferia del disco de intersticiales (6.7.a) y aumenta de tamaño hasta que llega a alcanzar el

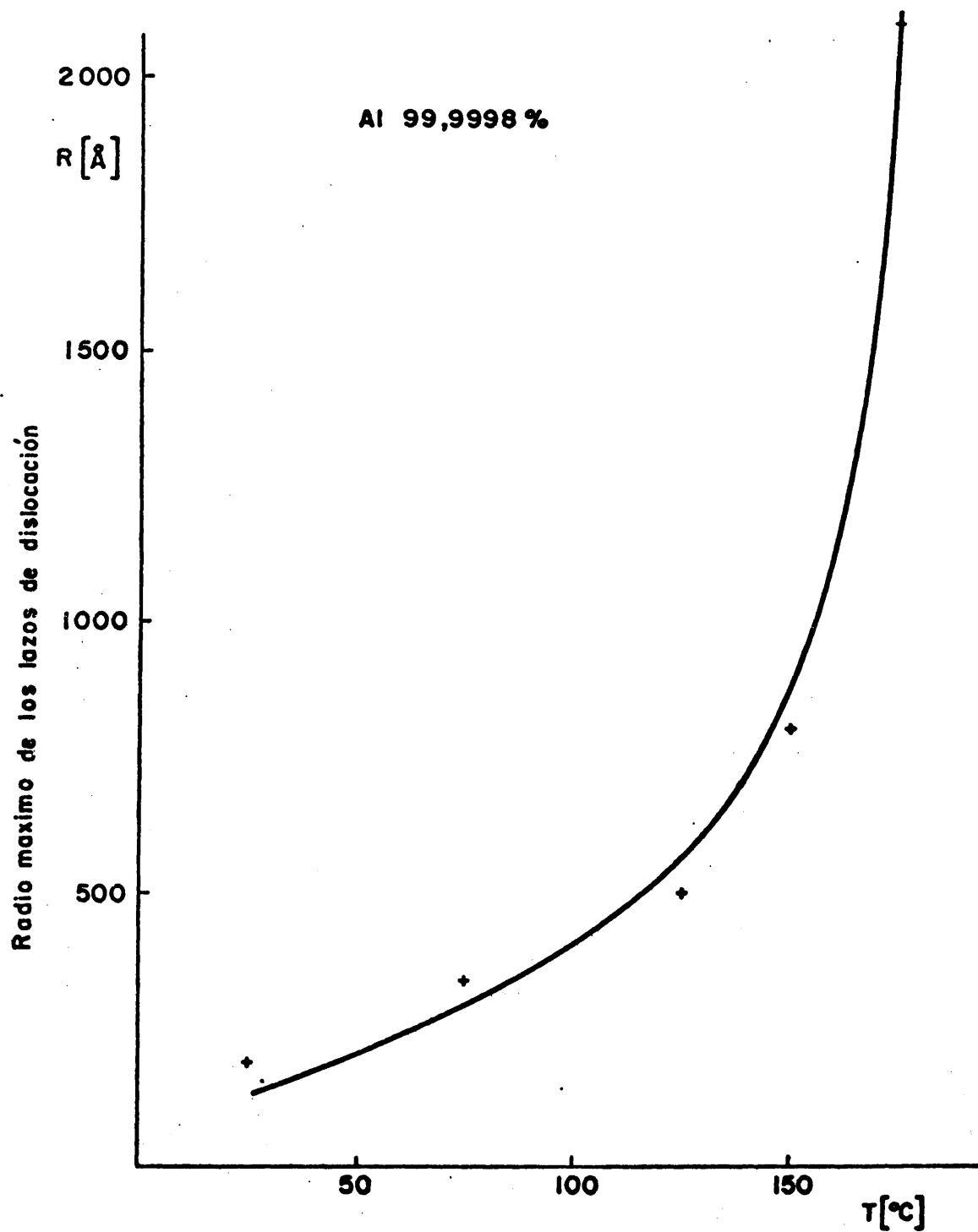


Fig. 6.5.- Variación del tamaño de los lazos con la temperatura de irradiación.

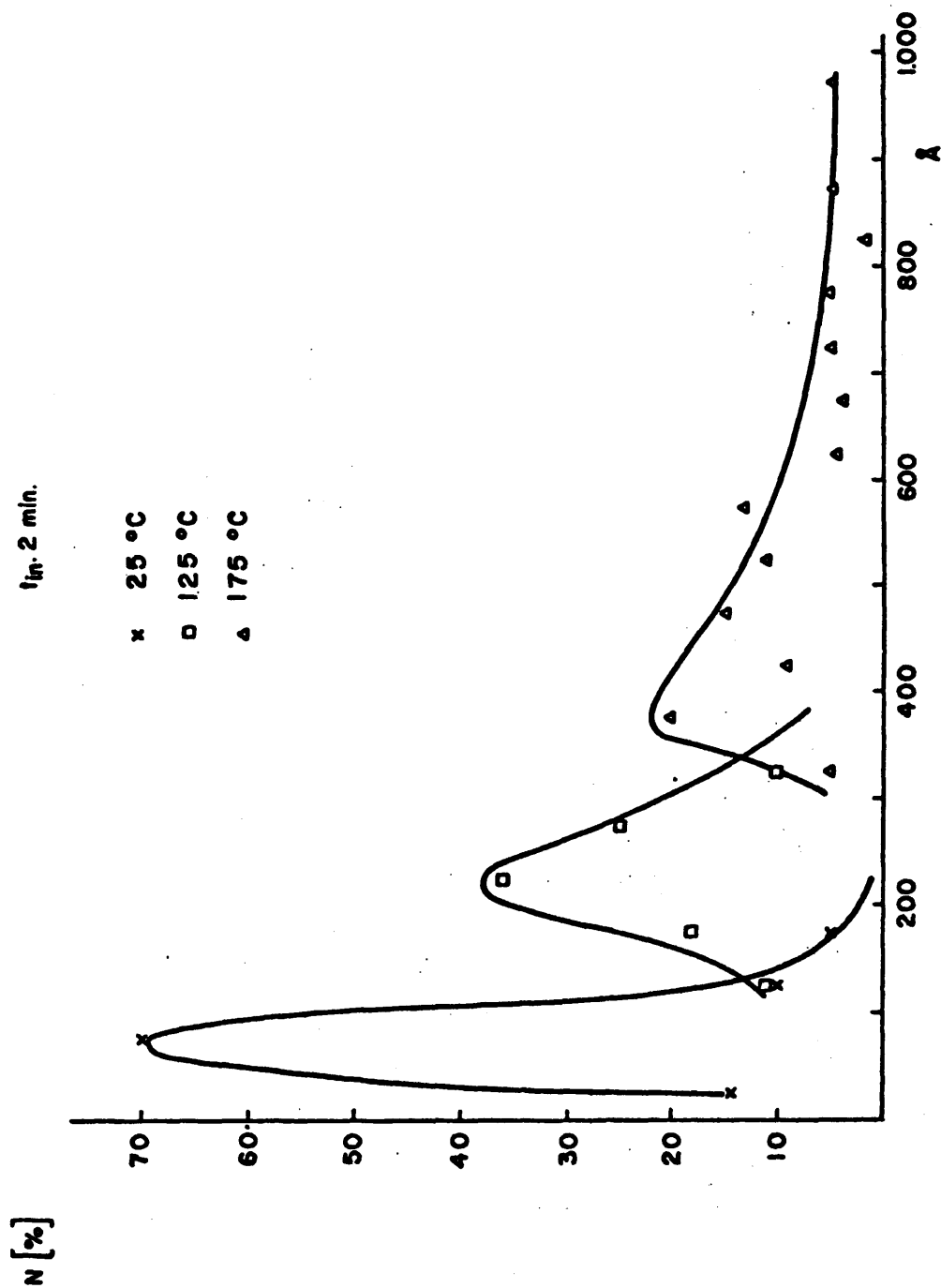


Fig. 6.6.- Distribución de tamaños de los lazos de dislocación para distintas temperaturas de irradiación.



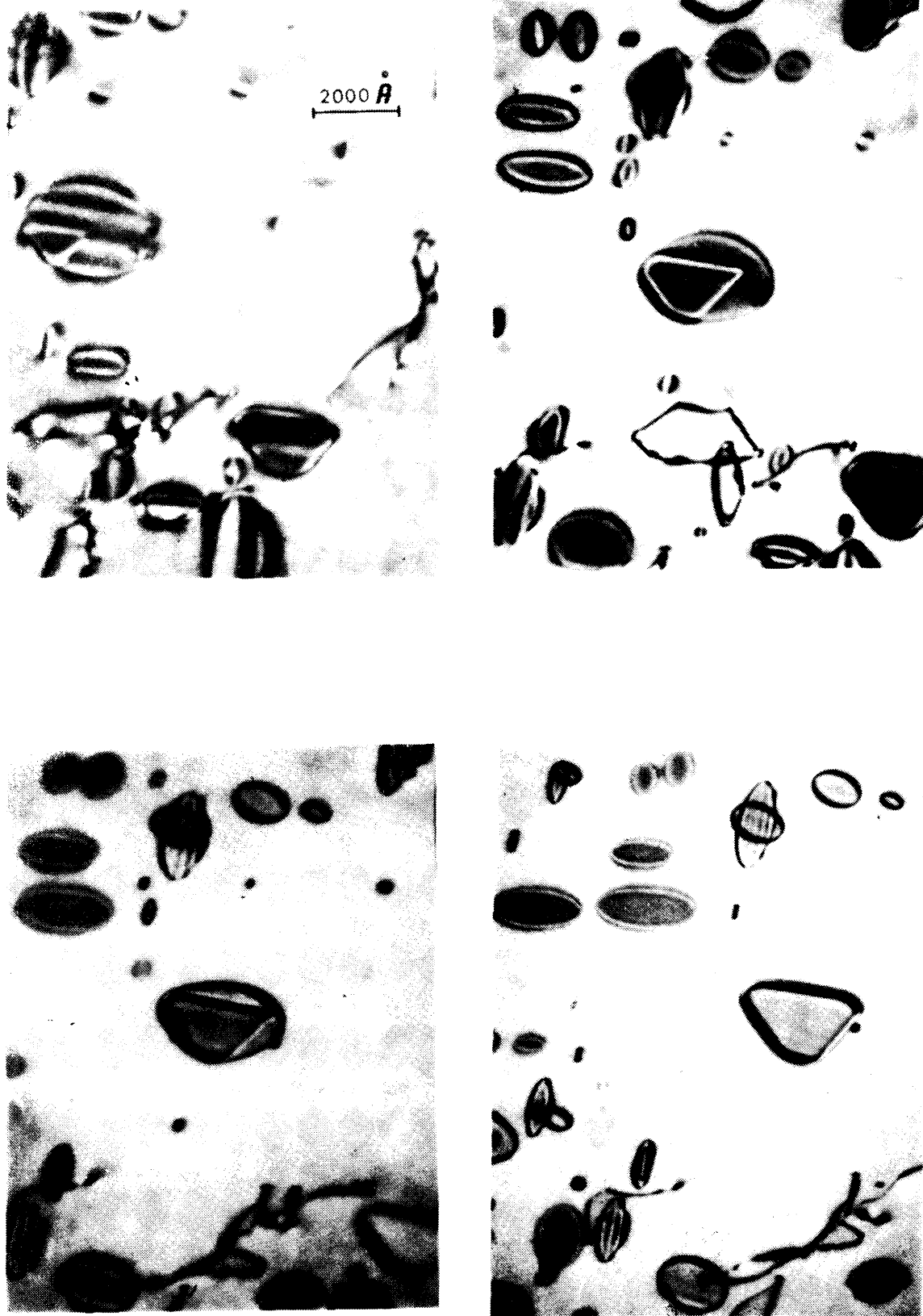


Fig. 6.7.- Formación y crecimiento de lazos dobles.





del lazo exterior, que no modifica sus dimensiones. La forma del lazo -doble resultante es trapezoidal y aparecen con cierta frecuencia en las muestras irradiadas a esta temperatura.

#### 6.5.- RECOCIDOS POSTIRRADIATORIOS

Después de irradiar a una determinada temperatura y con una dosis suficiente para hacer visibles los defectos, hemos interrumpido la irradiación y aumentado la temperatura de la muestra en el mismo portamuestras del microscopio. Nuestro objetivo es analizar las posibles variaciones que sufren los aglomerados ya formados, al aumentar, con la temperatura, la movilidad de los defectos puntuales aislados. Este experimento se ha realizado con diferentes temperaturas de irradiación, habiendo recocido la muestra hasta 25 a 50 grados por encima de ellas.

Los resultados de estos recocidos vienen ilustrados por los pares de fotografías (6.8), (6.9) y (6.10). El primer par muestra la evolución sufrida al calentar hasta 75 grados un material irradiado a temperatura ambiente. Se observa un ligero aumento de la densidad y del tamaño de los aglomerados, que depende de la dosis de irradiación. Después de pequeñas dosis, hemos observado que el número de defectos aumenta hasta en un 30% , mientras que después de dosis grandes son muy pocos los nuevos defectos que se hacen visibles al aumentar la temperatura. Algunos aglomerados crecen, reduciéndose el número de los de pequeño tamaño, pero no se observan defectos con diámetros por encima de los 400 Å , ni aún después de recocer a 100 grados.

Después de recocer las muestras que han sido irradiadas a 75 y 150 grados, se presenta el fenómeno contrario. El par de fotografías (6.9) revela que después de calentar a 125 grados, los defectos producidos irradiando a 75 grados, disminuyen considerablemente de tamaño, reduciéndose ligeramente su densidad. El par (6.10) muestra el aspecto de los defectos producidos a 150 grados y la evolución que experimenta la zona después de un recocido a 175 grados. La densidad se reduce por la desaparición de los lazos grandes.

.



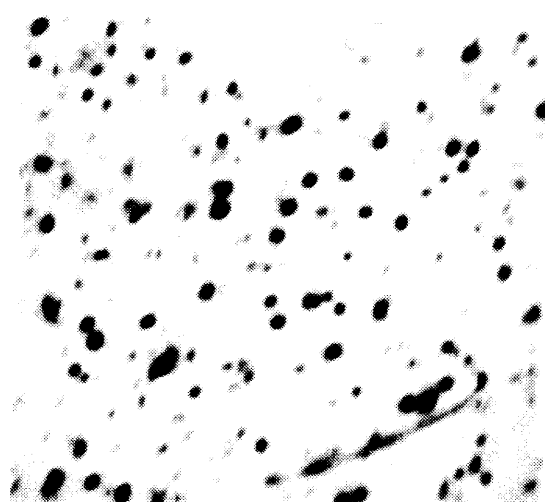
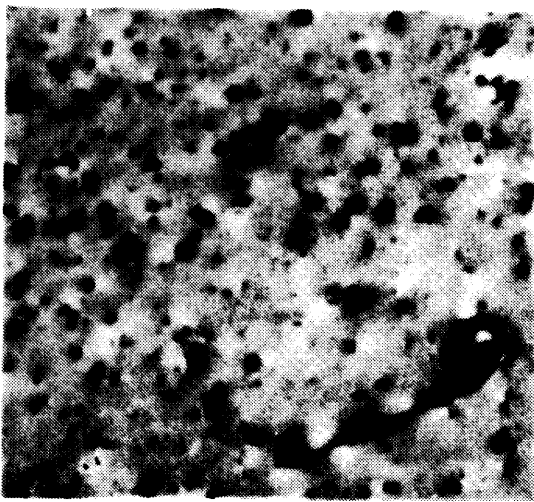


Fig. 6.8.- a)  $T_i = 25^\circ\text{C}$  ; b)  $T_R = 75^\circ\text{C}$  .

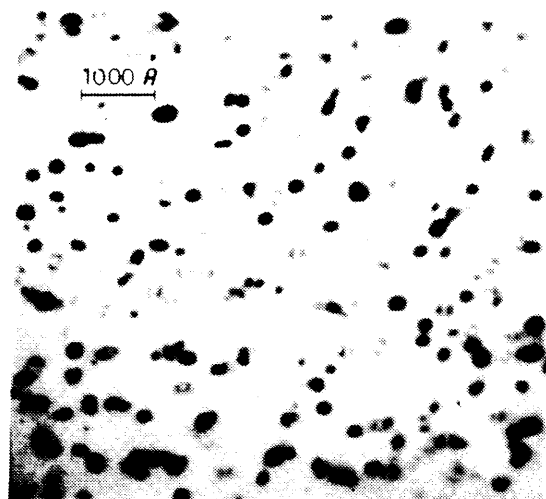
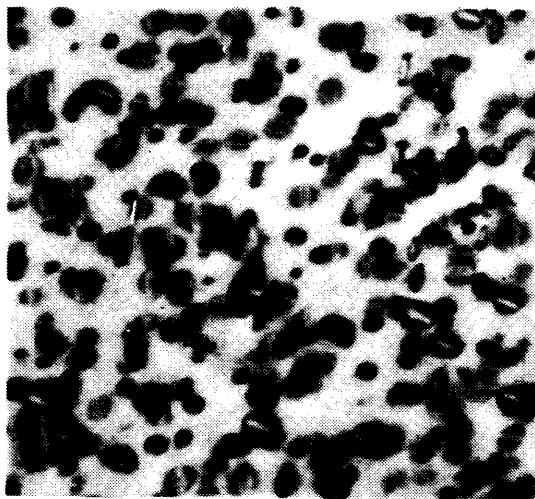


Fig. 6.9.- a)  $T_i = 75^\circ\text{C}$  ; b)  $T_R = 125^\circ\text{C}$  .

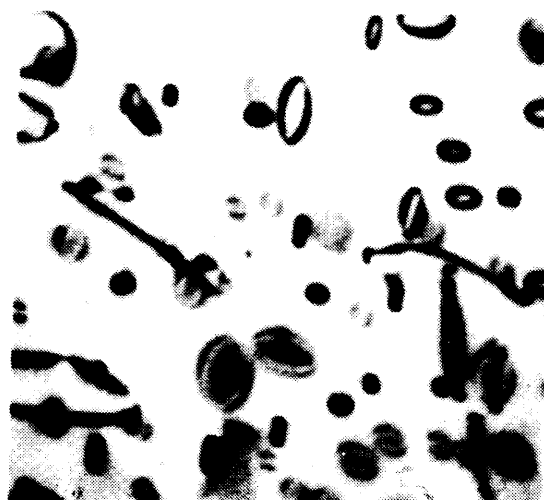
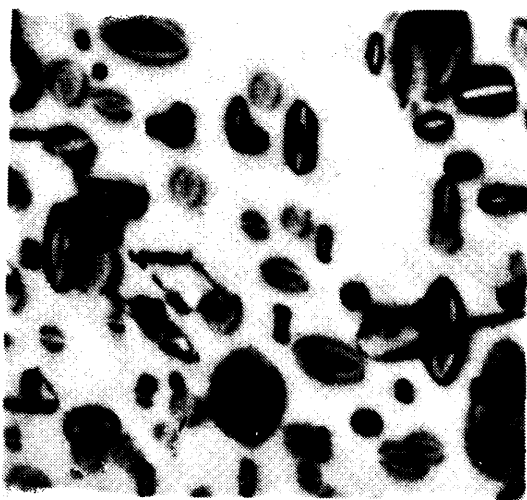


Fig. 6.10.- a)  $T_i = 150^\circ\text{C}$  ; b)  $T_R = 175^\circ\text{C}$  .



## INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS DE LA IRRADIACION CON IONES

### 7.1.- INFLUENCIA DE LA CAPA DE OXIDO

Ya hemos hablado de que la superficie de las muestras electropulidas se encuentra recubierta por una ligera capa de óxido de aluminio cuyo espesor es  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Es indudable que los iones incidentes pierden una determinada energía, produciendo daños en la capa de óxido, cuya densidad es superior a la del aluminio puro. Jespersgard y Davies (88), estudiaron los alcances o profundidad de penetración de iones de gases nobles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo. Las medidas de los alcances de iones Xe, obtenidas por estos autores, las hemos utilizado para determinar la penetración de los iones oro en el óxido de aluminio. Con estos datos, se obtiene que el libre recorrido medio de iones pesados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es del orden del 5% menor que en aluminio puro. Por esta razón, tenemos que suponer que parte de la energía del ión incidente se disipa en la zona superficial. Este hecho, sin embargo, podemos considerarlo común a todas las muestras observadas, ya que la capa de óxido tiene prácticamente las mismas dimensiones en ellas. La presencia de la capa de óxido origina, por tanto, una reducción en la densidad de defectos visibles.

### 7.2.- FORMACION DE LOS AGLOMERADOS

En esta sección vamos a discutir las posibilidades existentes para la formación de los aglomerados de defectos y considerar los posibles mecanismos que pudieran introducir variaciones en los tamaños y concentraciones.

Los aglomerados presentes en todas las muestras irradiadas, han sido identificados como lazos de dislocación de Frank de tipo vacante. Nosotros interpretamos este resultado suponiendo que los defectos se han creado mediante el mecanismo descrito en la sección 2.1.3, es decir por el colapso de las regiones ricas en vacantes que se forman en el centro de

las cascadas producidas por las colisiones de los iones de oro con los átomos de la red de aluminio. La dependencia lineal del número de aglomerados formados con la dosis, que se representa en la figura (4.2), apoya definitivamente esta afirmación.

También tenemos que tener en cuenta el hecho de que durante la irradiación, se forman además iones de aluminio o primarios suficientemente energéticos para producir también desplazamientos atómicos. Recordemos que la máxima energía transferida en la colisión oro-aluminio es de 0,424 T (Tabla 2.1), por lo que para  $E = 70 \text{ keV}$ , el átomo de aluminio puede adquirir una energía de hasta 30 keV. Nos encontramos en un caso semejante al del experimento de la referencia (9) de aluminio irradiado con iones de aluminio. Los átomos de la red desplazados por los iones oro actúan como proyectiles produciendo también defectos puntuales. Sin embargo, la densidad de los defectos, distribuidos al azar por el cristal al ser grande su libre recorrido medio, es tan pequeña, que la probabilidad de aglomeración se puede considerar despreciable. Por este motivo no hemos considerado este efecto en nuestros experimentos de irradiación.

La mayor parte de las observaciones en el microscopio electrónico se llevaron a cabo operando con un potencial acelerador de 150 keV. Wolfenden (85) ha observado la formación de aglomerados de defectos, después irradiar con electrones de 150 keV aluminio dopado con impurezas. Nosotros hemos supuesto que este efecto no se produce en nuestro caso y para comprobarlo hemos observado a 125 kV en un microscopio Siemens Elmiskop 102. En las micrografías obtenidas con uno u otro potencial acelerador se observa la misma densidad de aglomerados, por lo que podemos eliminar la posibilidad de producción de defectos durante la observación.

### 7.3.- FACTOR DE PRODUCCION

Después de irradiar con iones de 70 keV, hemos visto en la tabla (4.1) que el factor de producción es  $Q = 0,21$ . Vamos a comparar este valor con los obtenidos por otros autores en cobre y en oro irra-

diados con iones oro. En cobre  $Q = 0,4 \dots 0,5$  (Häussermann (3)) y en oro  $Q \approx 1$  (Merkle y col. (89)). De acuerdo con estos resultados, el pequeño valor para el factor de producción que hemos obtenido en nuestros experimentos parece razonable, debido a que las concentraciones de defectos puntuales en las cascadas, calculadas teóricamente, son más pequeñas para el caso de la irradiación de oro sobre aluminio.

Por otro lado, existen otras dos razones experimentales que pueden explicar el pequeño valor obtenido para  $Q$  :

- i) La medida de la densidad de los aglomerados de tamaño muy pequeño es muy sensible a las condiciones de observación en el microscopio. Este hecho se acusa especialmente en aluminio, por su gran sección eficaz de dispersión inelástica.
- ii) En la capa superficial de óxido se forman posiblemente cascadas que no se hacen visibles al microscopio.

#### 7.4.- FORMA DE LOS DEFECTOS

Según hemos informado, el análisis al microscopio revela que los aglomerados son lazos de dislocación de Frank, lo cual significa que se trata de defectos planos. También utilizamos la técnica del desenfoque (Rühle y Wilkens (90)) que permite detectar la presencia de cavidades, obteniendo resultados negativos. Sin embargo, en los experimentos similares en oro y cobre (2,3) los defectos más pequeños sobre todo después de irradiar con energías bajas, son aglomerados tridimensionales. También es de esperar la formación de pequeñas cavidades a partir de los cálculos sobre configuraciones estables de aglomerados (Siegler y Kuhlmann-Wilsdorf (91)).

El que sólo hallamos observado defectos planos, puede explicarse, suponiendo que los defectos con estructura tridimensional se forman en la zona próxima a la superficie, en la capa de óxido, o admitiendo que al irradiar a temperatura ambiente, los defectos tridimensionales no son estables en aluminio.

### 7.5.- EFICIENCIA DE LA AGLOMERACION

Los valores obtenidos para la eficiencia de aglomeración y que se muestran en la tabla (4.2), son inesperadamente grandes. Aunque en cobre y oro irradiado con iones, se obtienen valores aún mayores (Wilkins (4)). Estos resultados están en contradicción con los obtenidos por simulación de irradiaciones con computadores (22, 23). La diferencia puede explicarse por las diferentes condiciones en la producción de cascadas. En nuestros experimentos, las intersticiales y vacantes son móviles a la temperatura de irradiación. En los estudios de simulación (22, 23), se consideran los defectos puntuales inmóviles mientras se forma la cascada, adquiriendo movilidad durante el tratamiento de recocido. Bajo estas condiciones últimas, la probabilidad de recombinación de los intersticiales con las vacantes del núcleo de la cascada, es mayor que bajo las condiciones de nuestros experimentos, lo cual determina un factor de eficiencia menor.

Esta interpretación, para explicar el alto valor de la aglomeración también se encuentra apoyada por los resultados de Rühle (92) en cobre irradiado con neutrones.



## INTERPRETACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LA IRRADIACION CON ELECTRONES

### 8.1.- AGLOMERACION DE INTERSTICIALES

Las condiciones de aglomeración de defectos durante la irradiación con electrones en aluminio son diferentes a las de otro tipo de nucleaciones, como por ejemplo la formación de precipitados o la condensación de vacantes después del templado.

La irradiación con electrones produce, como ya hemos señalado, intersticiales y vacantes en la misma cantidad, homogéneamente distribuidos por la zona irradiada. A las temperaturas de irradiación utilizadas, ambos tipos de defectos son móviles, por lo que se difunden por el cristal hasta dejar de existir aisladamente. Las acciones que pueden desplegar en su movimiento son de dos tipos: la migración a sumideros, como fronteras de grano, dislocaciones y superficies o la interacción entre ellos. Esta última puede conducir a la aniquilación del defecto por recombinación con uno de signo contrario, o la agregación de defectos del mismo signo, pudiendo dar lugar a un núcleo de aglomerado estable. Si además se presupone la presencia de impurezas en el material, se origina un nuevo tipo de interacción del defecto puntual con el átomo de impureza que puede afectar la cinética del proceso, modificando los coeficientes de difusión de vacantes e intersticiales, y también favorecer la nucleación de aglomerados, originando lo que se ha llamado nucleación heterogénea.

En el caso de irradiación en el microscopio, en el que la zona irradiada es pequeña ( $\sim 5 \mu$  de diámetro) y puede seleccionarse previamente, los sumideros externos son perfectamente conocidos. Podemos decir que en los primeros estadios de la irradiación los únicos sumideros presentes en una zona limpia de dislocaciones y fronteras de grano son las superficies de la muestra, que tratándose de láminas delgadas juegan un

papel importante. Al continuar la irradiación y formarse los lazos de dislocación, éstos compiten con las superficies en su actuación como sumideros de defectos.

Vamos a discutir aquí los factores que dan lugar a la nucleación de los aglomerados de intersticiales que hemos observado.

Entre los procesos de nucleación de defectos producidos por el templeado o por la irradiación con electrones existen diferencias fundamentales que no permiten en principio aplicar la misma teoría de nucleación. Estas diferencias consisten en que en el segundo caso ambos tipos de defectos intersticiales y vacantes están presentes, son móviles y las concentraciones de ambos varían en el tiempo, ya que mientras dura la irradiación se están produciendo defectos continuamente.

Los agregados de vacantes observados en experimentos de templeado y sus resultados en forma de lazos de dislocación se han analizado por medio de la teoría clásica de la nucleación (95, 94). Sin embargo, esta teoría convencional se puede aplicar para describir la nucleación de un aglomerado en presencia de una saturación de vacantes o de intersticiales, pero no de ambos. (95, 96)

Russell (97) ha modificado la teoría clásica de la nucleación y analizado la influencia debida a la presencia de defectos de signo contrario en la aglomeración homogénea. En la gráfica de la Fig. 8.1 se representa esquemáticamente este efecto en comparación con el caso en que sólo hay presente un tipo de defecto.  $\Delta G_k^0$  es la barrera de energía libre cuando sólo existe un mismo tipo.  $\Delta G_k^I$  y  $n_k^I$  son respectivamente la barrera de activación para la nucleación y el tamaño del núcleo crítico, cuando hay presentes ambos tipos de defectos.  $1/Z^I$  es la anchura efectiva de la barrera de activación. Se observa en la gráfica que la presencia de intersticiales aumenta y ensancha la barrera de activación para la condensación de vacantes y viceversa, aumentando también el tamaño del núcleo crítico.

El número de núcleos que se pueden formar por  $\text{cm}^3$  y por segundo

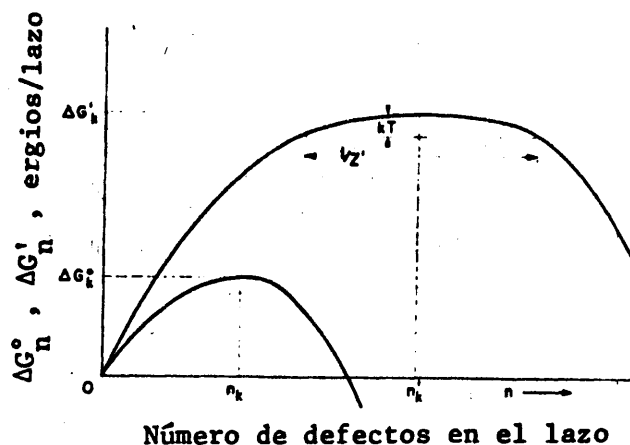


Fig. 8.1.- Comparación entre las energías de activación para nucleación de aglomerados en presencia de defectos de un solo tipo ( $\Delta G_k^0$ ) o de ambos tipos ( $\Delta G_k^1$ ).

viene expresado por (97)

$$J_K = 4 Z' \beta_k N_0 \exp(-\Delta G_k^1/KT) \quad (8.1)$$

en que  $N_0$  es el número de átomos por unidad de volumen y  $\beta_k$  representa la capacidad de captura de un intersticial por un lazo de tamaño crítico y depende de la concentración de intersticiales y de su coeficiente de difusión.

La energía libre para la nucleación  $\Delta G^1$  depende asimismo del número de intersticiales o vacantes que contribuyen a la formación del núcleo o tratan de destruirlo. En definitiva, podemos concluir con que el número de núcleos que se pueden formar en el proceso de irradiación, depende de las concentraciones respectivas de los defectos puntuales, de su movilidad y de la temperatura.

De acuerdo con los cálculos de Russell (97), la nucleación homogénea de vacantes requiere supersaturaciones muy altas y una presencia reducida de intersticiales, puede hacer descender la nucleación a cero. En cambio la nucleación de intersticiales es mucho menos sensible a la presencia de vacantes en su entorno. Este hecho permite explicar el que en las condiciones en que hemos realizado nuestros experimentos se hayan formado principalmente lazos, creados por aglomeración de intersticiales.

Este resultado se encuentra de acuerdo con las irradiaciones con electrones realizadas sobre otros metales cúbicos centrados en caras. Los trabajos de Makin en cobre y aluminio (40), Ipohorski y Spring en cobre puro (41), Norris y Urban en níquel (47, 98) sólo revelan la presencia de aglomerados de intersticiales. Sin embargo, existe alguna evidencia de la nucleación de pequeños aglomerados de vacantes en materiales irradiados. En cobre con pequeño contenido de impurezas, se han encontrado pequeños tetraedros (99). También en oro se ha observado la aparición de pequeños agregados de vacantes después de la irradiación (100, 101). La formación de estos aglomerados de vacantes se supone debida a un proceso de nucleación heterogénea. Urban (98) encontró que la mayoría de los lazos formados en níquel eran de intersticiales. Solamente en un intervalo de temperaturas se forman lazos de vacantes, que se nuclean en la zona de compresión de las dislocaciones en arista, donde existe gran predisposición a la acumulación de vacantes. Ello corrobora la teoría de que la nucleación de vacantes es extremadamente sensible a la concentración de intersticiales presente.

En aluminio irradiado con electrones, ya informamos en la sección (2.2.4) que Shiraishi y col. (51, 52, 53) identificaron lazos de vacantes después de irradiar con energías de 1000 keV. Estos resultados se pusieron en duda por las razones expuestas en las líneas anteriores, y Kiritani y col. (56) reexaminaron sus experiencias, encontrando que los lazos formados bajo estas condiciones estaban formados por intersticiales. En aluminio, pues, no se ha encontrado otro tipo de defecto. Tan sólo es de señalar la formación de cavidades o aglomerados tridimensionales de vacantes de gran tamaño al irradiar con electrones de 200 keV muestras previamente inyectadas con helio e hidrógeno (103). Estas formaciones son claramente inducidas por la presencia de impurezas gaseosas en el metal.

La formación de aglomerados de intersticiales en nuestros experimentos la consideramos dentro de las previsiones teóricas y de acuerdo con los resultados experimentales de otros autores en otros metales de la misma estructura, ya que en aluminio no se ha hecho hasta ahora ningún análisis exhaustivo de la naturaleza de los lazos. Según analizaremos en la siguiente sección, estimamos que la nucleación de intersticia-

les es fundamentalmente homogénea.

La observación que hemos realizado de lazos de vacantes en aluminio con menos grados de pureza (99,99%) nos permite suponer que algún tipo de las impurezas presentes puede actuar como embrión para la aglomeración de vacantes. Ello explica también el ligero aumento de la densidad de aglomerados que se observa para la misma dosis de irradiación.

Concretamente, el análisis espectroscópico realizado (Sección 3.1) revela que el aluminio B contiene impurezas de magnesio en mayor cantidad que el A. El radio atómico del magnesio es de  $1,62 \text{ \AA}$ , frente al  $1,43 \text{ \AA}$  del aluminio, y la energía de enlace entre una vacante en aluminio con un átomo de magnesio es del orden de las de enlace de las divacantes  $\sim 0,18 \text{ eV}$  (104). Estas razones permiten suponer que la presencia de esta impureza pueda favorecer una nucleación heterogénea, si la vacante móvil es atrapada por un núcleo de magnesio.

## 8.2.- LA NUCLEACION A TEMPERATURA AMBIENTE

El estadio de la nucleación de los aglomerados es muy corto y difícil de estudiar por microscopía electrónica. El tiempo necesario para que los aglomerados se hagan visibles al microscopio varía, con los flujos que hemos utilizado, de 3 a 20 minutos. Pero el tamaño mínimo resoluble al microscopio es de 10 a  $20 \text{ \AA}$  de diámetro, es decir, los aglomerados están formados por más de 50 defectos cuando se hacen visibles, y en este estadio la nucleación se encuentra ya terminada. De acuerdo con la teoría de Brown y col. (36) el tamaño de un núcleo mínimo es de dos intersticiales, y el tiempo de nucleación es inferior a  $10^{-2}$  segundos. Esta teoría no es absolutamente aplicable en nuestro caso, porque Brown y col. no consideran en sus cálculos la movilidad de la vacante, pero sí nos da una idea de la posible rapidez del proceso. Russell y Powell (97) han calculado tiempos de nucleación y tamaños de núcleos críticos, según hemos visto en la sección anterior. Según estos autores, los tamaños críticos para formar aglomerados de intersticiales son muy inferiores a los de vacantes, y dependen de la temperatura de irradiación y de la concentración de defectos de ambos tipos presentes durante

el experimento. El tiempo de nucleación o incubación de un núcleo de aglomerado de intersticiales también depende de estos parámetros, y especialmente de la sobresaturación de vacantes. El aumento del tamaño del núcleo crítico incrementa lógicamente el tiempo de nucleación. Sin embargo, el tamaño del núcleo crítico no pensamos que en nuestro caso exceda de 5 intersticiales.

Lo que realmente nos interesa discutir en esta Sección es el hecho experimental de que los aglomerados sólo se nuclean en las dos bandas de unos 1000 Å de espesor próximas a las superficies. Para ello partimos del hecho ya citado de que durante la irradiación la concentración de vacantes e intersticiales que se crean es igual y homogénea por todo el espesor de la muestra. Cuando se alcanza el estado estacionario, el número de defectos que se producen es igual a los que se recombinan más los que se aniquilan en sumideros. Debido a que la recombinación afecta en igual número a las concentraciones de ambos tipos de defectos, la formación de aglomerados de intersticiales tiene que ser debida a que existe un tipo de sumidero que absorbe discriminadamente a las vacantes. En los primeros momentos de la irradiación, mientras se produce la nucleación, el único sumidero presente son las superficies de la muestra. Sin embargo, la superficie se comporta frente a vacantes e intersticiales aproximadamente de la misma forma, y su acción como sumidero tiene prácticamente el mismo alcance, del orden de los 200 Å.

La existencia de aglomerados de intersticiales entre los 200 y 1000 Å de la superficie nos ha llevado a considerar el posible papel de la divacante en todo el proceso. La divacante en el aluminio tiene la particularidad de ser bastante más móvil que la vacante y que el mismo intersticial; es el defecto más rápido. Considerando este hecho, hemos estudiado la función de la superficie frente a los tres tipos de defectos móviles: vacante, divacante e intersticial.

Foreman (105) ha calculado la difusión de defectos puntuales a la superficie durante la irradiación en el microscopio electrónico. Las ecuaciones de difusión en una dimensión para el estado estacionario son:

$$\begin{aligned} D_v \frac{d^2 c_v}{dx^2} + k &= Z v_i i (v + v_0) \\ D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + k &= Z v_i i (v + v_0) \end{aligned} \quad (8.2)$$

donde  $c_v$  y  $c_i$  son las concentraciones de vacantes e intersticiales respectivamente,  $D_v$  y  $D_i$  sus respectivos coeficientes de difusión;  $k$  es el número de átomos desplazados por unidad de tiempo,  $v_i$  la frecuencia de salto de un intersticial,  $v_0$  la concentración de vacantes en equilibrio y  $Z$  el número de coordinación para la recombinación vacante-intersticial ( $Z \sim 10$ ). Los coeficientes de difusión vienen dados por

$$\begin{aligned} D_v &= \gamma_v \lambda^2 v_v \\ D_i &= \gamma_i \lambda^2 v_i \end{aligned} \quad (8.3)$$

donde  $\lambda$  es aproximadamente la distancia interatómica,  $v_v$  la frecuencia de salto de una vacante y  $\gamma_v$  y  $\gamma_i$  constantes numéricas que pueden considerarse en los metales f.c.c. del orden de la unidad (106).

En la Fig. 8.2 hemos reproducido los perfiles obtenidos por Foreman al resolver las ecuaciones (8.2) para distintos valores del parámetro  $f$ , que depende de las condiciones de irradiación. Se observa en esta gráfica que la concentración de defectos desciende en la zona próxima a las superficies, siendo máxima en el centro de la muestra. La anchura de la zona superficial en la que se reduce la concentración viene dada por:

$$\omega = 2\lambda \left\{ \frac{v_v \gamma_i \gamma_v}{Zk} \right\}^{1/4} = \frac{2t}{f^{1/4}} \quad (8.4)$$

en donde  $t$  es el espesor de la muestra y

$$f = \frac{Zkt^4}{v_v \gamma_i \gamma_v \lambda^4} \quad (8.5)$$

$\omega$  es físicamente una medida del libre recorrido medio de un defecto,

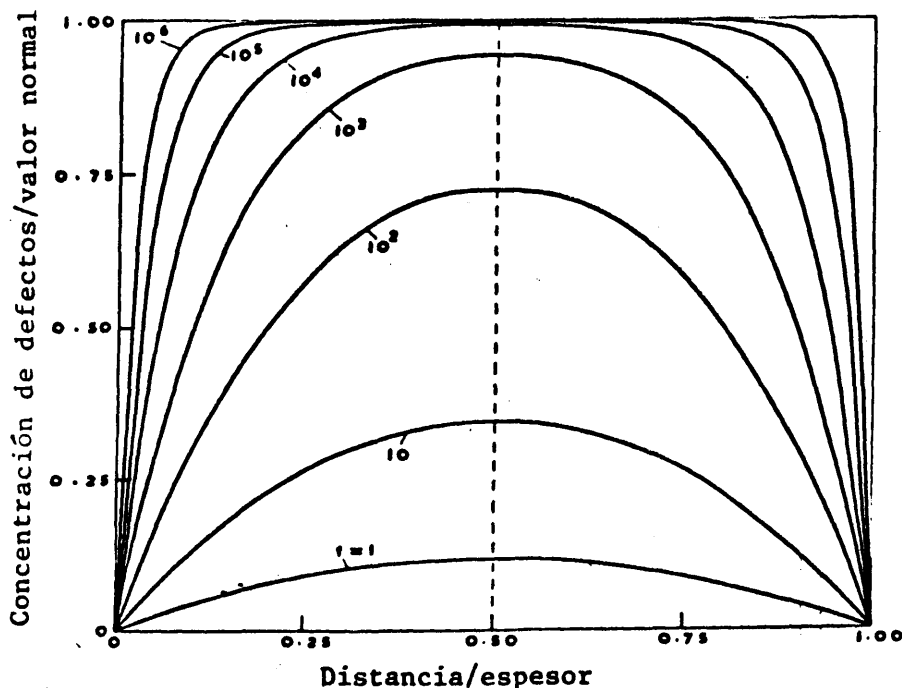


Fig. 8.2.- Perfiles de las concentraciones de vacantes e intersticiales producidos por la irradiación en el estado estacionario.

es decir, la distancia media que recorre el defecto antes de ser aniquilado.

Nosotros hemos determinado los valores  $\omega$  de la zona superficial libre de defectos, para vacantes, intersticiales y divacantes.

Para el caso de vacantes e intersticiales

$$Z = 10$$

$$k = 5 \times 10^{-4} \text{ d.p.a.}$$

$$t = 4000 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 4 \text{ \AA}$$

$$v = v_0 \exp(-E^M/KT)$$

$v_0$  es la frecuencia de Debye =  $10^{12} \text{ seg}^{-1}$  y  $E^M$  las energías de migración de cada defecto:  $E_i^M = 0,58 \text{ eV}$  y  $E_v^M = 0,6 \text{ eV}$  en aluminio.

Dado que las energías de migración de ambos defectos tienen aproximadamente el mismo valor, podemos tomar una de ellas (109). Aplicando (8.4 y 8.5) se obtiene



$$f_{i,v} = 2 \times 10^6 \quad y \quad \omega = 212 \text{ \AA}$$

es decir, que la interacción de la superficie con vacantes intersticiales se extiende a una distancia de unos 200 Å. Todo defecto que se encuentre en esta zona será absorbido por la superficie. Este resultado concuerda con el valor obtenido experimentalmente, ya que en esa zona no aparecen aglomerados de ningún tipo.

Para hacer un cálculo análogo con las divacantes hemos de tener en cuenta la concentración que existe de este defecto doble en función del número de vacantes producidas, y su energía de migración.

La concentración de divacantes  $c_{2v}$  en equilibrio térmico, dada una concentración de vacantes  $c_{1v}$  puede expresarse (107, 108) así:

$$c_{2v} = 6 \exp(\Delta S/k) \exp(E_{2v}^B/kT) c_{1v}^2 F(c_i)$$

donde  $\Delta S = S_{2v}^F - 2S_{1v}^F$  es la entropía de la asociación, y  $E_{2v}^B$  la energía de enlace, determinada en experimentos de templado. El término  $F(c_i) \leq 1$  se introduce cuando hay intersticiales presentes en el medio, ya que éstos reducen la vida media de la divacante, recombinándose con ella para dejar una vacante simple.

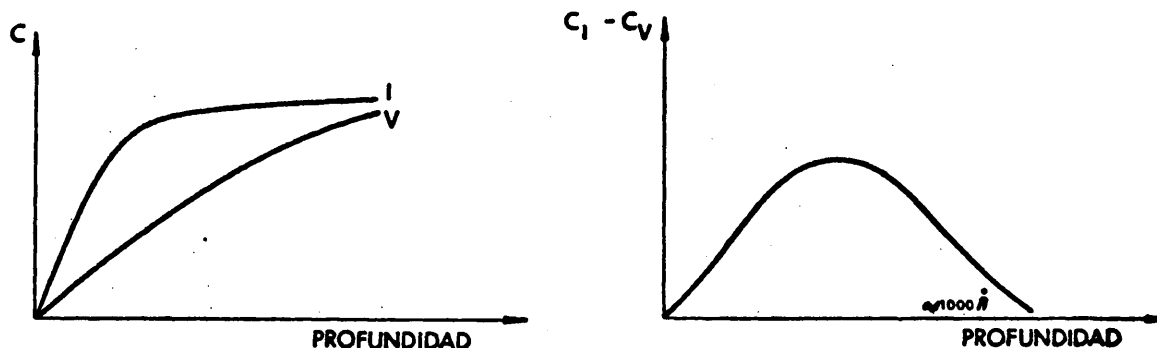
Teniendo en cuenta que la energía de enlace entre dos vacantes  $E_{2v}^B = 0,1$  a  $0,2$  eV (110) hemos calculado que la concentración de divacantes viene a ser del orden del 10% de la de vacantes. Sustituyendo este valor para  $k$  en la expresión (8.4) y dado que la energía de migración de la divacante es  $0,45$  eV se obtiene:

$$f = \frac{2}{3} 10^4 \quad y \quad \omega = 890 \text{ \AA}$$

Es decir, que el libre recorrido medio de la divacante es de unos 900 Å. De este hecho podemos deducir que a esta distancia de la superficie, la concentración de divacantes será muy pequeña, por haber sido éstas absorbidas por ella.

El perfil de la concentración de vacantes en función de la dis-

tancia a la superficie adopta la forma aproximada que aparecen en la Fig. 8.3. En ella se representa también la concentración de intersticiales según los cálculos de Foreman. El número de vacantes se ve más reducido cerca de la superficie, ya que al aumentar la proximidad a ésta es mayor la probabilidad de que emigren las divacantes. Como consecuencia de ello, existe en la zona comprendida hasta los 900 - 1000 Å una sobresaturación de intersticiales, según muestra la gráfica 8.4.



Figs. 8.3 y 8.4. Concentraciones de defectos puntuales en función de la distancia a la superficie.

Este mecanismo permite explicar el proceso físico que conduce a la aglomeración de intersticiales en las dos capas próximas a las superficies. En el centro de la muestra las divacantes aniquilan los núcleos de intersticiales. Es por tanto pues, un mecanismo de nucleación homogénea. Ya en la sección (5.3) informamos con claridad suficiente sobre las evidencias experimentales que nos permiten descartar la posible influencia de impurezas ligeras introducidas por el pulido, en la nucleación de aglomerados en capas superficiales.

En cuanto a la duración del proceso de nucleación, es muy poco lo que podemos decir a partir de los resultados experimentales. El aumento lineal en el número de aglomerados que se aprecia en la curva de la Fig. 5.18 para dosis de hasta  $\sim 4 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup> no puede interpretarse unívocamente como una fase de formación de núcleos. Es más probable que al aumentar la dosis los núcleos vayan creciendo hasta hacerse visibles pro

gresivamente, por lo que la zona lineal de la curva 5.18 es más bien debida a la etapa de crecimiento. La saturación del número de núcleos se alcanza posiblemente mucho antes de que los defectos se hagan visibles en el microscopio.

Un apoyo a esta teoría puede encontrarse en los cálculos de Rothman y col. (111), que han estudiado los perfiles de las concentraciones de intersticiales y vacantes en función del tiempo de irradiación, aplicando las ecuaciones de difusión para ambos defectos. En ellas se ha considerado la recombinación y la actuación de las superficies, pudiéndose conocer la variación de las concentraciones durante el intervalo de la irradiación. En los perfiles obtenidos para la concentración de vacantes se observa un máximo cerca de la superficie en los primeros segundos de irradiación. Ello podría conducir a una sobresaturación de intersticiales en esa zona si las divacantes creadas se aniquilan en la superficie.

Para completar este estudio de la nucleación sería necesario resolver las ecuaciones de difusión dependientes del tiempo, considerando la movilidad y dinámica de vacantes y divacantes, y obtener así la variación en el tiempo de los perfiles de las concentraciones de divacantes en función de la distancia a la superficie. La resolución de las ecuaciones diferenciales que plantea el problema reviste cierta complejidad y será objeto de futuros trabajos.

### 8.3.- LA NUCLEACION A OTRAS TEMPERATURAS

Como acabamos de ver, la nucleación en capas a temperatura ambiente es un fenómeno del cual la divacante es responsable. La movilidad de este defecto, y su escapada a la superficie permiten que los intersticiales en exceso se aglomeren. Por otro lado, en el centro de la muestra las divacantes son atraídas por los posibles núcleos de intersticiales, cuyo campo de tensiones es superior al de las vacantes, evitando su formación. Es de esperar entonces, de acuerdo con esta interpretación, que a temperaturas a las que la concentración de divacantes es pequeña, no se pueda repetir este fenómeno.

Efectivamente, al irradiar a 150 K, temperatura a la cual la vacante no es móvil, tampoco se puede formar divacantes y como hemos observado no aparece la estructura de capas. Los intersticiales, que son los únicos defectos móviles, forman aglomerados por toda la muestra.

A temperaturas superiores a la ambiente, la divacante no juega ya ningún papel, porque es inestable, y tiene un tiempo de existencia prácticamente nulo, ya que se vuelve a disociar, por lo que sólo son vacantes e intersticiales los que intervienen en el proceso de nucleación.

La nucleación de aglomerados de intersticiales a temperaturas superiores a la ambiente se puede explicar por la teoría de Russell y Powell (97), según hemos aclarado en la Sección 8.1. El hecho de que la densidad de aglomerados descienda con la temperatura de irradiación (Fig. 6.4) se debe a que al aumentar la temperatura se hace mayor el tamaño del núcleo crítico estable y las concentraciones de defectos disminuyen muy rápidamente al incrementarse también su movilidad.

Como puede observarse, los resultados obtenidos irradiando a otras temperaturas son coherentes y apoyan el modelo utilizado para explicar la aglomeración de intersticiales en capas a temperatura ambiente.

#### 8.4.- FORMACION Y CARACTERISTICAS DE LOS LAZOS DE DISLOCACION

Los intersticiales no pueden asociarse para formar aglomerados esféricos debido a la gran energía elástica de la configuración. Solamente pueden aglomerarse en placas o en hileras. En el primer caso es cuando dan lugar a un lazo de dislocación, ya que la placa es un trozo de plano que se introduce en la red del cristal, y la línea de dislocación es la que le rodea. En los metales cúbicos centrados en caras, los intersticiales precipitan en los planos compactos {111}. La introducción de un plano extra modifica la secuencia de apilamiento ABC, creando automáticamente una falta de apilamiento. Este tipo de lazo de dislocación es el llamado lazo de Frank.

La aparición de lazos de Frank en aluminio templado creó grandes

confusiones, debido a la alta energía de la falta de apilamiento en aluminio  $\sim 200 \text{ erg/cm}^2$  (112). Por esta razón, parecería más evidente que se formaran lazos perfectos que tienen menos energía que los de Frank. Los resultados experimentales fueron en principio muy contradictorios (113), (114), aunque en los experimentos más recientes sólo se encuentran lazos de Frank. Cotterill y Segall (115) lograron crear un modelo consistente que permite explicar los resultados aparentemente confusos. Debido a que inicialmente, por razón del mecanismo intrínseco de la nucleación, el defecto que se forma es un lazo de Frank, su transformación en lazo perfecto de menor energía requiere la interacción de una dislocación parcial de Shockley con la de Frank de acuerdo con la reacción

$$\frac{a}{3}|111| + \frac{a}{6}|11\bar{2}| \rightarrow \frac{a}{2}|110|$$

Esta interacción no es elásticamente favorable, porque los dos vectores de Burgers de las respectivas dislocaciones son perpendiculares entre sí, y el proceso requiere una gran energía de activación. La dislocación parcial de Shockley tiene que barrer la falta de apilamiento y ello es más probable cuando el tamaño del lazo es pequeño. Aunque la energía de la falta de apilamiento es un parámetro importante en la transformación del lazo de Frank, creemos que la nucleación de la parcial de Shockley y su extensión por el área del lazo es la que activa el proceso. Por esta razón, pensamos que la reacción de transformación se realiza cuando los lazos son pequeños, porque la energía necesaria para el corrimiento de la capa de átomos que forman la falta de apilamiento es más pequeña.

Los lazos perfectos que hemos identificado por un lado a través del análisis de los contrastes y por otro observando su deslizamiento y desaparición a la superficie, tienen menor energía que los lazos de Frank, por lo que, una vez nucleados, crecen más deprisa, al ser mayores las fuerzas de enlace de los defectos que los componen. Estos lazos son inestables mecánicamente y pueden deslizarse por el cilindro que determina su plano y su vector de Burgers.

La forma de los lazos de Frank observados es generalmente circun-

lar. Solamente en el caso de los lazos dobles, el interior tiene forma triangular. Este crece, extendiéndose sobre el circular en el que se nuclea, modificando su forma que finalmente se asemeja a un triángulo. Las formas hexagonales observadas en los lazos de vacantes que se forman en aluminio templado, no aparecen al tratarse de lazos de intersticiales. Las formas romboidales que hemos observado corresponden a los lazos perfectos.

Además de lazos de Frank y prismáticos o perfectos, se forman según hemos citado, lazos dobles, entendiendo por éstos a los que se nuclean en el interior de otros. Este tipo de defecto ha sido observado previamente en aluminio templado (116), (117), constituyendo este hecho una excepción respecto a los otros metales con la misma estructura. Más recientemente también se han encontrado lazos múltiples de hasta tres y cuatro capas (118) en aluminio templado. En aluminio irradiado con electrones de mayor energía también han observado Kiritani y col. (102) lazos triangulares en el interior de los lazos grandes.

En nuestras micrografías de lazos dobles se pone de manifiesto que el lazo triangular interior también posee falta de apilamiento, pero las franjas claro-oscursas típicas en este contraste no concuerdan con las del lazo circular grande. La línea de contraste que forma el perímetro del triángulo cambia de claro a oscuro al invertir el sentido del vector de difracción  $\vec{g}$ . Las direcciones de los segmentos que forman el triángulo son direcciones  $\langle 110 \rangle$ , por lo que el modelo del lazo doble de este tipo lo consideramos semejante al propuesto por Tunstall y Goodhew (117) con la variación de que en nuestro caso se trata de lazos de intersticiales con falta de apilamiento extrínseca.

Es interesante resaltar, que debido a las ventajas del microscopio de poder observar mientras se irradia, se ha puesto de manifiesto que la nucleación del lazo triangular se realiza en un borde interior del lazo circular. Este hecho es físicamente explicable, si recordamos que en el borde interior existe una zona de dilatación, la cual atrae a los intersticiales.

## 8.5.- CRECIMIENTO Y SATURACION

Experimentalmente se ha puesto de manifiesto (Fig. 5.20), que el número de defectos creados aumenta con la dosis hasta que el valor de ésta es de  $\sim 8 \times 10^{22} \text{e/cm}^2$ . A partir de este valor, que es independiente del flujo empleado, se alcanza un estado estacionario en el que el número de defectos que se crean tiene que ser igual al que se recombinan o se destruyen en otros sumideros. Pero desde el proceso de nucleación hasta llegar a la saturación existe una importante fase de crecimiento, que es interesante analizar. La posible existencia de una fase intermedia en la cual nuevos núcleos se están formando mientras otros comienzan el crecimiento es un problema muy discutible, sobre el cual nos dan escasa luz los resultados experimentales. Nosotros consideramos que la nucleación deja de existir cuando los volúmenes de interacción aglomerado-intersticial de los núcleos creados se superponen. El tamaño de estos volúmenes es proporcional al diámetro del aglomerado. A partir de ese instante, los intersticiales que se encuentran en su zona de acción son atrapados por los aglomerados existentes, contribuyendo a su crecimiento; se crea por tanto al aparecer un nuevo tipo de sumidero de defectos, un nuevo tipo de reacción en la dinámica del proceso.

Durante la nucleación las superficies de la muestra juegan el papel más importante como sumidero, pero éste se va reduciendo a medida que crecen los aglomerados. Este efecto es más acusado a temperatura ambiente.

El crecimiento de un núcleo de aglomerados para formar un lazo de dislocación depende de la forma y tamaño del núcleo, de la saturación de intersticiales existente en el medio y de la temperatura. En un experimento, el único parámetro de los tres citados que varía durante el tiempo de la irradiación es la concentración de intersticiales. La sobre saturación de intersticiales, que se crea al principio, debe disminuir en el tiempo, ya que de otro modo, los lazos crecerían indefinidamente, la curva de la Fig. 5.22 revela que al principio los aglomerados crecen linealmente con la dosis de irradiación, hasta una dosis de  $\sim 5 \times 10^{22} \text{e/cm}^2$ . A partir de este valor, el crecimiento es desigual, unos siguen creciendo, aunque con una velocidad menor, hasta alcanzar los tamaños

máximos y otros incluso disminuyen sus diámetros.

La velocidad de crecimiento de un lazo de dislocación de intersticiales viene dada por el número de ellos que se incorporan a él menos el número de los que emite, en el mismo intervalo de tiempo, por lo que se puede expresar

$$\frac{dn}{dt} = A_n - B_n$$

en donde  $n$  es el número de defectos que han sido ya absorbidos por el aglomerado.  $A_n$  representa el número de intersticiales absorbidos y  $B_n$  el de los emitidos, o el número de vacantes absorbidas; es decir, la reacción negativa.  $A_n$  depende principalmente de la concentración de intersticiales existente en el medio y también de la forma y el tamaño del aglomerado que determinan su radio de captura a través del campo elástico del lazo de dislocación.  $B_n$  no depende directamente de la concentración de intersticiales, sino de la de vacantes, del alcance del campo elástico del lazo respecto a las vacantes, que es menor que el volumen de captura de intersticiales, de la energía de enlace de los defectos dentro del lazo y de la temperatura.  $A_n$  y  $B_n$  representan en esencia las velocidades de reacción positiva y negativa respectivamente. La energía de enlace depende de la forma y el tamaño del aglomerado. El valor de esta energía y su variación con el tamaño es esencial para determinar el sentido del crecimiento. Si la energía de enlace es grande, la velocidad de reacción negativa  $B_n$  es menor y el lazo tiende a crecer.

De acuerdo con estos procesos elementales, vamos a analizar los resultados obtenidos. Hemos observado un crecimiento uniforme hasta los  $5 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup>; es decir, la dosis para la cual se produce el máximo en la densidad de defecto. En este primer estadio, el crecimiento ha sido determinado por la emigración de las divacantes a la superficie, ocupando ésta el papel principal como sumidero. Para esta dosis, todos los defectos no han alcanzado su tamaño máximo y el término  $B_n$  lo consideramos de poca importancia, por ser pequeña la concentración de vacantes en la zona de nucleación. A partir de esta dosis hay una etapa más confusa (Fig. 5.22) en la cual algunos defectos continúan creciendo con la misma velocidad, mientras que otros la reducen o decrecen ligeramente. Esta



etapa se extiende hasta una dosis de  $\sim 8 \times 10^{22}$  e/cm<sup>2</sup> a partir de la cual se alcanza la saturación (Fig. 5.20) y los defectos llegan a obtener su tamaño máximo (Fig. 5.22). Nuestro criterio es que en la primera etapa la superficie determina una gran saturación de intersticiales que origina no sólo la nucleación, sino también el crecimiento. Cuando los aglomerados alcanzan un tamaño de unos 200 Å crean un campo elástico, cuya existencia reduce el libre recorrido medio de las vacantes y divacantes, por lo que, además de ir aumentando la recombinación, disminuye el efecto de la superficie como sumidero de divacantes principalmente. Al aumentar la dosis y al alcanzar los aglomerados tamaños algo superiores, puede desaparecer prácticamente el efecto de la superficie, ya que los lazos de dislocación forman una barrera frente a ellos. Los defectos que se van creando se forman en zonas que están dentro del campo de acción de los lazos de dislocación, por lo que se aumenta la recombinación y la concentración de defectos puntuales disminuye. Ello origina que  $A_n$  y  $B_n$  sean pequeños y del mismo orden. Por lo que no puede existir más crecimiento.

Cuando un lazo prismático desliza, desapareciendo a la superficie hemos observado que en su lugar se nuclea un nuevo lazo que está sometido a un proceso de crecimiento en el que desde la primera fase la superficie y los otros aglomerados presentes actúan como sumidero, por lo que su velocidad de crecimiento es mucho más lenta.

En los experimentos a altas temperaturas, el proceso de crecimiento no es exactamente el mismo, por la razón de que son distintos los factores que determinan la nucleación. Para explicar el crecimiento a estas temperaturas elevadas, creemos adecuada la aplicación del modelo de Urban y Wilkens (39, 119).

El crecimiento de los lazos grandes de dislocación originados al irradiar a temperaturas superiores a la ambiente, es fundamentalmente debido a que la interacción atractiva entre dislocaciones y defectos puntuales es mayor para intersticiales que para vacantes, originando un flujo de los primeros hacia los lazos de dislocación. Esta interacción preferente es debida a que el campo elástico de tensiones que crea el intersticial en la red (centro de dilatación) es inferior al campo

creado por la vacante (centro de compresión).

El crecimiento más rápido del lazo triangular en el interior del circular, se puede explicar teniendo en cuenta la distribución del cam po de dilatación elástica alrededor del vértice de un lazo triangular de Frank. La interacción a largo alcance de los lazos de dislocación con los intersticiales se ha puesto de manifiesto al irradiar con electrones aluminio templado, conteniendo lazos hexagonales de vacantes (120).

En la Fig. 8.5 se reproducen los perfiles del campo de tensiones en la proximidad a la línea de dislocación que encierra un lazo de

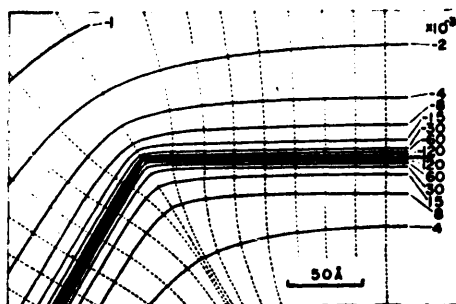


Fig. 8.5.- Distribución del campo elástico de dilatación alrededor del vértice de un lazo hexagonal de Frank.

Frank hexagonal. Este modelo se puede modificar reduciendo el ángulo que forman los lados del hexágono, por el ángulo de un lazo triangular. Se observa en la figura que en la parte exterior correspondiente al vér tice del hexágono, existe una zona de relajación de tensiones. Esta zona de relajación, que en el caso del lazo triangular, pensamos que pueda ser más acentuada, absorbe preferentemente intersticiales, contribuyendo al crecimiento más rápido del lazo triangular interior, según se observa en las figuras (6,7).

## 8.6.- EFICIENCIA DE LA AGLOMERACION

De la comparación del número total de defectos que contribuyen a la formación de los lazos de dislocación  $L$  y el número de los producidos por la irradiación  $K$ , se ha obtenido (5.5) el factor de eficiencia de la aglomeración, llamado también factor de retención. El valor máximo alcanzado, en las irradiaciones a temperatura ambiente, es de  $\sim 0,04\%$  para muestras de 2000 Å de espesor, disminuyendo este valor a medida que aumenta el grosor de la lámina. Chen y col. (57), obtuvieron valores dentro del mismo orden, aunque no llegaron a observar la importancia del espesor en la medida de la retención. Su valor en el aluminio es de un orden de magnitud inferior a los observados en la irradiación con electrones de cobre (40), níquel y hierro (121).

Los factores que influyen más directamente en la eficiencia de aglomeración son la recombinación de vacantes e intersticiales y la movilidad de los mismos.

En el proceso de recombinación de vacantes e intersticiales podemos distinguir dos situaciones (122). Una es la de la recombinación al azar entre defectos de signo contrario por difusión a largo alcance y otra es la aniquilación de los pares próximos, es decir, la destrucción del par de Frenkel por recuperación del intersticial con su vacante correspondiente.

La primera viene determinada por la movilidad de los defectos, la cual depende de sus energías de migración y de la temperatura. En aluminio hemos visto que los defectos son muy móviles a temperatura ambiente.

La recombinación de pares próximos depende de la densidad del material y también de las colisiones en las que la energía transferida por el electrón al átomo de la red, está por debajo del valor umbral de desplazamiento o ligeramente por encima de él. En las colisiones que no llegan a producir desplazamiento, el átomo de aluminio disipa la energía que adquiere en vibraciones, aumentando la posibilidad de recombinación, si existe una vacante en su entorno. Sin embargo, en el caso del aluminio es de esperar que la densidad de pares próximos sea pequeña.

Ello es debido a que se trata de un metal con una red muy *abierta*. La apertura de la red viene definida por la relación entre el radio atómico y la constante de la misma. Se puede hablar de una red abierta, cuando esta relación es menor que la unidad. En el caso del aluminio, este valor  $\alpha$  es

$$\alpha = \frac{\text{radio atómico}}{\text{constante de la red}} = \frac{1,43}{4,05} = 0,35$$

Por este motivo, no es de esperar que en el aluminio los pares de Frenkel formados estén muy próximos, ni que se favorezca la recuperación en colisiones subumbrales (123).

La pequeña eficiencia de aglomeración se debe a la gran movilidad de vacantes, intersticiales y divacantes que acentúan la cinética de las reacciones posibles, determinando la aniquilación mutua en procesos de recombinación al azar, la reducción de núcleos estables y la migración a la superficie.

#### 8.7.- INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE

Aunque ya hemos citado el papel que desempeñan las superficies en las etapas de crecimiento y nucleación de los aglomerados, deseamos dedicar aquí un breve comentario a este tema, resumiendo la actuación de la superficie y de la capa de óxido que sobre ella se forma. Ello es debido a que algunos autores (124, 125) han considerado que la película de óxido que se forma directamente en aire sobre las superficies del aluminio, evita la escapada de vacantes, bloqueando su aniquilación en este sumidero. Anthony (126) y otros autores, han observado la acumulación de vacantes en la interfase entre el metal y el óxido en forma de tetraedros de tamaño observable en microscopía óptica. Estos parecen formarse al enfriar lentamente el material.

Volin y Balluffi (127) han estudiado la cinética del recocido de aglomerados tridimensionales de vacantes formados en aluminio templado y medido el coeficiente de autodifusión, no encontrando ninguna evidencia de un efecto de bloqueo o producción de vacantes en las superficies.

En nuestros experimentos tampoco encontramos razones para pensar en un efecto de este tipo y no hemos considerado que la presencia de la capa de óxido pudiera variar la actuación de la superficie con un comportamiento discriminatorio respecto de un tipo determinado de defecto.

Se ha considerado que la superficie actúa por igual como sumidero de vacantes, divacantes e intersticiales, siendo su actividad de especial importancia en el proceso de la nucleación a temperatura ambiente, decreciendo su influencia a medida que se forman los aglomerados.

### 8.8.- RECOCIDOS POSTIRRADIATORIOS

En las Fig. (6.8, 6.9 y 6.10) en las cuales se presenta la imagen (a) de los defectos formados a una temperatura de irradiación  $T_i$  y después de recocerlos (b) a una temperatura  $T_R$ , se puede observar que el proceso que interviene en el transcurso de la fotografía (a) a la (b) es inverso en la Fig. (6.8) que en las otras dos fotografías. Es decir que si denominamos  $D$  a la densidad de defectos observables  $D_i \leq D_R$  en el primer par de fotos. La densidad de defectos aumenta, por tanto al calentar la muestra  $50^\circ\text{C}$  después de irradiar a temperatura ambiente y en la misma dirección evolucionan los tamaños. En los dos pares de fotografías restantes ocurre la reacción inversa.

Vamos a analizar el proceso en el primer caso. Es muy interesante tener en cuenta que el aumento de densidad y tamaños de los aglomerados al elevar la temperatura hasta  $75^\circ\text{C}$  es muy sensible a la dosis de irradiación. Cuando la dosis es tal que se ha alcanzado la saturación de defectos, un aumento de  $50^\circ\text{C}$  en la temperatura de la muestra no revela variación en ambos parámetros. Por tanto, el efecto observado para dosis inferiores a la de saturación hemos de atribuirlo al crecimiento de aglomerados submicroscópicos al aumentar con la temperatura la movilidad de los intersticiales presentes aisladamente en la red. Este mecanismo permite asimismo apoyar la teoría formulada de que, una vez formados los núcleos, las superficies de la muestra dejan de ser sumideros importantes, sobre todo para los intersticiales.

Al irradiar a  $75^{\circ}\text{C}$  se producen lazos circulares de tamaños medios entre los 400 y 500 Å. Después de elevar la temperatura de la muestra  $50^{\circ}\text{C}$  la densidad de defectos se reduce en un 20% y su tamaño medio a la mitad (Fig. 6.9a y b). En la misma dirección son los resultados obtenidos al recocer hasta  $175^{\circ}\text{C}$  las muestras irradiadas a  $150^{\circ}\text{C}$ . En este caso resulta evidente que son los lazos de mayor tamaño los que se reducen o desaparecen (Fig. 6.10 a y b).

Friedel (128) ha calculado teóricamente la velocidad de decrecimiento de un lazo de dislocación del tipo de los formados por coalescencia de defectos puntuales en planos compactos. La expresión que obtiene para esta velocidad depende de la temperatura a través de un término exponencial  $\exp(-(W^F + W^M)/kT)$ , donde  $W^F$  y  $W^M$  representan respectivamente las energías de formación y migración del defecto puntual responsable del proceso. El decrecimiento de un lazo de naturaleza intersticial puede tener lugar por emisión de intersticiales o por absorción de vacantes.

Experimentalmente se pone de manifiesto que los lazos superiores a los 500 Å son los menos estables.

El decrecimiento observado en algunos lazos puede atribuirse a la absorción de vacantes, siempre que supongamos que existan aglomerados submicroscópicos de éstas, que al aumentar la temperatura se hacen inestables. Ello provocaría una concentración de vacantes libres que puede contribuir a la disminución en el tamaño de los lazos. Esta posibilidad, sin embargo, conduciría a un decrecimiento que debe ser independiente del tamaño del lazo, lo cual está en contradicción con los resultados experimentales. Por esta razón, estimamos que los lazos disminuyen por un proceso de emisión de intersticiales. Al aumentar la temperatura, son más débiles las fuerzas de enlace que mantienen unidos al lazo, los intersticiales de la periferia, quedando éstos más libres para ser emitidos.

Además de este proceso de decrecimiento por emisión de intersticiales, creemos que en la disminución de densidad influye el número de los lazos prismáticos que escalan a la superficie por deslizamiento

(Sección 8.4).

En las irradiaciones a  $150^{\circ}\text{C}$  y subsiguiente recocido a  $175^{\circ}\text{C}$  también se observa que los lazos de dislocación interaccionan entre sí y con la superficies, dejando de existir como líneas cerradas de dislocación. Este hecho puede observarse en la Fig. 6.10 (a y b) y también contribuye a la disminución de la densidad de lazos con el recocido.

#### 8.9.- INFLUENCIA DE LA ORIENTACION

Según nuestras observaciones, el daño producido por la irradiación varía con la orientación del cristal respecto a la dirección de incidencia del haz de electrones. Este resultado era de esperar, ya que Gibson y col. (129) han calculado las energías de desplazamiento para cobre deduciendo que son direccionalmente dependientes. Los valores para distintas direcciones de incidencia han sido calculados teóricamente para cobre por distintos autores (30, 130). Este efecto ha sido observado en aluminio por Makin (40) y por Chen y col. (57) que han estudiado la producción de defectos para algunas orientaciones. Nosotros hemos analizado otras orientaciones distintas a las ya estudiadas por los autores citados. Los resultados obtenidos están representados en las Figs. (5.26) y (5.27). El número de aglomerados que se forman es superior al irradiar sobre orientaciones exactas de mayor simetría. Los máximos aparecen sobre las orientaciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 013 \rangle$  y  $\langle 134 \rangle$  y el número de aglomerados es menor sobre las orientaciones  $\langle 015 \rangle$ ,  $\langle 017 \rangle$  y  $\langle 123 \rangle$ . El valor máximo en la densidad de defectos aparece aproximadamente después de una dosis  $\sim 5 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2$  de forma análoga a los experimentos realizados con distintos flujos y cuyos resultados se representan en la Fig. (5.18). Sin embargo, el número máximo de aglomerados formados depende de la orientación sobre la que se irradia según muestra la gráfica (5.27). Ello supone que existe una posible modificación en el proceso de la nucleación. Este efecto no ha sido observado por Chen y col.

Makin (131), encontró una variación considerable en el número de lazos formados al irradiar cobre con electrones bajo distintas condiciones de difracción. Debido a que los átomos de aluminio desplazados por los electrones de 200 keV no tienen suficiente energía para producir

colisiones focalizadas, la influencia de la dirección del haz respecto al cristal, sobre el daño de la irradiación debe atribuirse a efectos de difracción. La canalización de la onda electrónica por la red cristalina y las colisiones con electrones dispersados inelásticamente influyen en el número y en la localización de los desplazamientos creados. Ambos parámetros varían según la incidencia de los electrones; es decir, según la orientación de la muestra respecto al haz y dependen también del espesor de las mismas.

Thomas (63) ha calculado, utilizando la teoría ondulatoria de la difracción de electrones, la producción de daño por la irradiación a distintas profundidades del cristal y su variación con la desviación del ángulo de Bragg. Los resultados teóricos concuerdan con los experimentales en cobre y hierro irradiado con electrones de 1000 keV.

Esta variación de la producción de defectos con la profundidad de la muestra permite explicar nuestros resultados experimentales. Al variar el perfil de las concentraciones de defectos producidos con la profundidad, para las diferentes direcciones de incidencia del haz, se modifican las condiciones de nucleación que determinan el número de los aglomerados que se forman. Esta dependencia con la profundidad también se pone de manifiesto experimentalmente en los espesores medidos por nosotros de la zona superficial libre de defectos. El espesor de esta zona varía entre los 150 y 250 Å, según la orientación de la muestra. La zona es más estrecha cuando en las proximidades de la superficie la producción de defectos es mayor.

#### 8.10.- COMPORTAMIENTO DE LAS FRONTERAS DE GRANO FRENTE A LOS DEFECTOS PUNTUALES

Las fronteras de grano han sido siempre consideradas como sumideros de defectos puntuales aunque se desconoce exactamente el tipo de interacción entre las distintas configuraciones de fronteras y los diferentes tipos de defectos puntuales: vacantes, intersticiales e impurezas. Creemos interesante hacer referencia aquí a la diversidad de comportamiento de las fronteras de grano frente a determinados tipos de defectos puntuales, según se ha puesto de manifiesto en diversas



observaciones, pensando que este tipo de resultados experimentales pueda aportar datos de interés en la investigación de las estructuras de las diferentes fronteras de grano existentes en materiales policristalinos.

La Fig. (5.28) sugiere que las dislocaciones que constituyen la subfrontera actúan más intensamente como sumideros de intersticiales debido a que la interacción elástica de una dislocación es más fuerte con un intersticial que con una vacante. Los intersticiales absorbidos modifican la configuración de la frontera y se incorporan a las dislocaciones evitando la sobresaturación en sus proximidades necesaria para la nucleación.

Un efecto análogo debe aparecer en la frontera de macla de la Fig. (5.32). Los intersticiales absorbidos se depositan sobre el plano de la interfase (Fig. 5.33), plano (111), que determina la formas triangulares y en algunos casos hexagonales de los lazos grandes de dislocación. La morfología de los lazos viene pues controlada por las propiedades estructurales del plano que forma la frontera. La zona libre de defectos, de  $\sim 1000 \text{ \AA}$  de espesor refuerza la analogía en el comportamiento de ambos tipos de fronteras aunque sus estructuras son muy diferentes. Sus actuaciones vienen posiblemente determinadas por la disposición y el campo elástico que crean las dislocaciones que las constituyen.

Sin embargo, no se observa el mismo comportamiento en las fronteras del tipo de la de la Fig. (5.29), la cual es una frontera típica de inclinación formada por dislocaciones paralelas a distancias regulares. En ella se observa la misma actuación que la de la superficie produciendo el mismo efecto sobre la distribución de defectos en su entorno. Por esta razón sería de esperar que el ángulo entre los granos fuese grande, lo cual no está de acuerdo con nuestras mediciones.

Un cuarto caso lo constituyen las figuras (5.30) y (5.31), que suponemos corresponden a un mismo tipo de fronteras en las que las diferencias apreciables en la densidad de defectos sea debida a las impurezas del material. Es muy posible que durante el recocido previo al pulido, las impurezas se acumulen en las fronteras de grano. En aluminio

templado, ha observado Kiritani (132) que en las proximidades de una frontera de este tipo no se formaban aglomerados de vacantes en un entorno de unos  $5000 \text{ \AA}$ . Ambos resultados parecen conducir al hecho de que estas fronteras atraen preferentemente a las vacantes que posiblemente se pueden difundir a lo largo de ellas hasta la superficie. Beeler (133) ha calculado teóricamente por medio de métodos de computación las interacciones entre vacantes e intersticiales con superficies libres y fronteras de grano, obteniendo que las energías de migración de las vacantes en las fronteras vienen modificadas en un factor de 0,11 a 1,4 respecto a los valores de estas energías en el material masivo. Estas variaciones permiten explicar cualitativamente las diferencias observadas.

No queremos extendernos más sobre este tema, que estimamos se sale de los límites de este trabajo, aunque sí creemos que puede ser de gran interés para futuras investigaciones.

## CONCLUSIONES

## 9.1.- IRRADIACION CON IONES

- 1) Al irradiar aluminio con iones oro de 20 , 40 y 70 keV y dosis del orden de  $10^{11}$  iones/cm<sup>2</sup> , se ha observado por microscopía electrónica por transmisión la formación de pequeños aglomerados de defectos.
- 2) La densidad de los pequeños aglomerados aumenta linealmente con la dosis. El factor de producción al irradiar con iones de 70 keV es de 0,21 . Este valor es pequeño comparado con los obtenidos en otros metales sometidos a las mismas condiciones de irradiación, pero queda justificado por los cálculos teóricos de las concentraciones de defectos y por dos razones experimentales: el pequeño tamaño de los aglomerados que dificulta su visibilidad en el microscopio electrónico y el número de aglomerados no visibles formados en la capa de óxido que recubre las superficies del material.
- 3) El tamaño de los aglomerados no depende de la dosis de irradiación sino de la energía de los iones incidentes.
- 4) Los defectos resultan ser lazos de dislocación de Frank ( $\vec{b} = 1/3\langle 111 \rangle$ ) de tipo vacante. No hay evidencia de la formación de aglomerados tridimensionales.
- 5) Los aglomerados se han formado por un mecanismo de cascadas de desplazamientos que originan una vacante múltiple central, dando lugar por colapso a un lazo de dislocación.
- 6) La eficiencia de aglomeración alcanza un valor muy alto que se atribuye principalmente a la gran movilidad de los intersticiales en aluminio a temperatura ambiente.

- 7) Los valores experimentales encontrados concuerdan con los teóricos de los tamaños y posiciones de las cascadas previstos por la teoría de Sigmund y col. (10, 17).
- 8) Se han puesto en claro los puntos conflictivos que existían respecto al distinto comportamiento del aluminio frente a la irradiación con diversos tipos de iones, al compararlo con los resultados obtenidos en otros metales de la misma estructura.

## 9.2.- IRRADIACION CON ELECTRONES

- 1) Utilizando el propio haz del microscopio electrónico, se ha estudiado por microscopía electrónica por transmisión en aluminio de distintos grados de pureza, la formación de pequeños aglomerados y lazos grandes de dislocación, en el intervalo de temperaturas de 150 a 500 K, utilizando un potencial acelerador de 200 kV y un flujo del orden de  $5 \times 10^{19}$  e/cm<sup>2</sup>.seg.
- 2) La mayoría de los defectos analizados son lazos de dislocación de Frank de tipo intersticial. En pequeña proporción (10%) aparecen lazos perfectos ( $\vec{b} = 1/2\langle 110 \rangle$ ). En las muestras con menor grado de pureza también se forman lazos de tipo vacante.
- 3) Utilizando las técnicas de estereoscopia se ha estudiado la distribución de los defectos en espesor. En las irradiaciones a temperatura ambiente los defectos no se encuentran homogéneamente distribuidos: la mayor parte de los aglomerados aparecen en capas de 1000 Å, próximos a las dos superficies de la muestra.
- 4) Las irradiaciones a baja temperatura ( $T_i = 150$  K) producen aglomerados pequeños de forma no resoluble, homogéneamente distribuidos. A temperaturas superiores a la ambiente, hasta 175°C se forman grandes lazos de forma preferentemente circular, que también se distribuyen homogéneamente en espesor.
- 5) Los resultados experimentales se analizan mediante la aplicación de

las adecuadas teorías de nucleación y crecimiento de aglomerados de defectos puntuales, pudiendo explicarse a partir del hecho de que el defecto más móvil es la divacante.

- 6) La aglomeración de intersticiales obedece a un proceso de nucleación fundamentalmente homogénea, debido a la difusión de vacantes, divacantes e intersticiales y a sus interacciones con las superficies de la muestra.
- 7) La eficiencia de aglomeración depende mucho del espesor de la muestra y debe su pequeño valor a la movilidad de los resultados en el aluminio.
- 8) En recocidos postirradiatorios se analizan los procesos que, al aumentar la temperatura, contribuyen a la desaparición de los lazos de difusión.
- 9) Se estudia la variación en la producción de defectos en función de la orientación de la muestra respecto al haz de electrones incidente.
- 10) Se pone de manifiesto el comportamiento diferente de las fronteras de grano en relación con los distintos tipos de defectos puntuales.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) K.L.MERKLE, Phys.stat.sol. 18, 173 (1966) en: "Radiation Damage in Reactor Materials" Int. Atomic Energy Commission, Vienna, Vol. 1, 159 (1969).
- (2) L.E.THOMAS, T.SCHÖBER and R.W.BALLUFFI, Radiation Effects, 1, 257 (1969).
- (3) F. HÄUSSERMANN, Phil.Mag. 25, 537 (1972).
- (4) M.WILKENS, "Applications of ion beams to metals" Plenum Press, New York and London (1974).
- (5) C.J.BEEVERS, R.S.NELSON, Phil.Mag. 8, 1189 (1963).
- (6) L.M.HOWE, J.F.McGURN, and R.W.GILBERT, Acta Met. 14, 801 (1966).
- (7) L.HENRIKSEN, A.JOHANSEN, J.KOCH, H.H.ANDERSEN, y R.M.J.COTTERILL, Appl.Phys.Let. 11, 136 (1967).
- (8) D.I.R.NORRIS, Proc.Symp. on the Nature of Small Defect Clusters, A.E.R.E. Report R 5269, p. 433 (1966), Phil.Mag.19, 527 (1969).
- (9) M.O.RUAULT, B.JOUFFREY, y P.JOYES, Phil.Mag. 25, 833 (1972).
- (10) P.SIGMUND y J.B.SANDERS, Proc.Int.Conf. on Application of Ion Beams to Semiconductor Technology (ed.: Ph. Glotin), Editions Ophrys, p. 215 (1967).
- (11) A.SEEGER, Proc. U.N. Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 2nd Geneva 6, 250 (1958).
- (12) R. von JAN, Phys.stat.sol. 6, 925 (1964), 7, 299 (1964), 8, 331 (1965).
- (13) N.BOHR, Mat.Phys.Medd.Dan.Vid.Selsk. 18, 8 (1948),
- (14) J.LINDHARD, M.SCHARFF, y H.E.SCHJØTT, Mat.Phys.Medd.Dan.Vid.Selsk, 33, 14 (1963).
- (15) J.LINDHARD, V.NIELSEN, M.SCHARFF y P.V. THOMSEN, Mat.Phys.Medd.Dan. Vid.Selsk, 33, 10 (1968).
- (16) J.LINDHARD, V.NIELSEN, y M.SCHARFF, Mat.Phys.Medd.Dan.Vid.Selsk, 36 10 (1968).
- (17) P.SIGMUND, G.P.SCHEIDLER y G.ROTH, Proc.Int.Conf. on Solid State Physics Research with accelerators, New York, Septiembre 1967, BN4-50083 Report.
- (18) K.B.WINTERBON, P.SIGMUND, and J.B.SANDERS, Mat.Phys.Medd.Dan.Vid. Selsk, 37m No. 14 (1970).
- (19) K.B.WINTERBON, Chalk River Report N° AEC4-3194, Noviembre (1968).

- (20) G.H.KINCHIN and R.S.PEASE, Rep.Prog.Phys. 18, 1 (1955).
- (21) M.T.ROBINSON, en "Radiation-Induced Voids in Metals (Edts. J.W. Corbett, L.C.Ianniello), U.S. Atomic Energy Commission, p. 397 (1972).
- (22) I.M.TORRENS y M.T.ROBINSON, en "Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects" (Edts. P.C.Gehlen, J.R.Beeler, Jr., y R.I. Jaffee) Plenum Press, New York-Londn (1972) p. 423.
- (23) D.G.DORAN y R.A.BURNETT, cit. 18, p. 403.
- (24) M.W.THOMPSON, "Defects and radiation damage in metals" Cambridge University Press (1969).
- (25) J.A.BRINKMAN, J.Appl.Phys. 25, 8 (1954).
- (26) R.H.SILSBEE, J.Appl.Phys. 28, (1957) 1246.
- (27) N.F.MOTT, H.S.W.MASSEY, "The Theory of Atomic Collisions", Oxford Univ.Press, N.Y. (1949).
- (28) W.A.McKINLEY, H.FESHBACH, Phys.Rev. 74, 1759 (1948).
- (29) O.S.OEN, ORNL-4897, Report. Agosto (1973)
- (30) R.von JAN, A.SEEGER, Phys.stat.sol. 3, 465 (1963).
- (31) H.J.WOLLENBERGER, en "Vacancies and interstitials in Metals, North-Holland Publ.Co. Amsterdam, Pg. 215 (1969).
- (32) G.W.ISELER, H.I.MEHNER, J.W.KAUFFMAN, Phys.Rev., 146, 468 (1966).
- (33) G.BURGER, K.Isebeck, J.VÖLKL, W.SCHILLING y H.WENZL, Z.Angew.Phys. 22, 452 (1967).
- (34) W.SCHILLING, G.BURGER, K.ISEBECK, H.WENZL, en "Vacancies and Interstitials in metals, North-Holland Publ.Co. Amsterdam, Pg. 255 (1969).
- (35) Y.N.LWIN, M.DOYAMA, y J.S.KOCHLER, Phys.Rev. 165, 787 (1968).
- (36) L.M.BROWN, A.KELLY, R.M.MAYER, Phil.Mag. 19, 721 (1969).
- (37) M.J.MAKIN, Phil.Mag. 20, 1133 (1969).
- (38) D.I.R.MORRIS, Phil.Mag. 23, 135 (1971).
- (39) K.URBAN, M.WILKENS, Phys.stat.sol.(a) 6, 173 (1971).
- (40) M.J.MAKIN, Phil.Mag. 18, 637 (1968).
- (41) M.IPOHORSKI, M.S.SPRING, Phil.Mag. 20, 937 (1969).
- (42) K.URBAN, K.P.CHIK, Verh.DPG 5, 408 (1970).
- (43) K.URBAN, M.WILKERS en Proc.Int.Conf.E.M. Grenoble, Vol. II, 217 (1970).
- (44) K.URBAN, Phys.stat.sol. (a) 3, K 167 (1970).
- (45) K.URBAN, Phys.stat.sol. (a) 4, 761 (1970).
- (46) K.URBAN, Proc.Conf. "Voids formed by irradiation of Reactor Materials" British Nuclear Energy Society, Reading (1971).



- (47) D.I.R. NORRIS, Nature 227, 830 (1970).
- (48) D.I.R. NORRIS, en la conferencia de la referencia (46).
- (49) K.URBAN, Phys.stat.sol.(b) 49, K1 (1972).
- (50) A.WOLFENDEN, Micro. 3, 51 (1972).
- (51) K.SHIRAIISHI, A.HISHINUMA, Y.KATANO, T.TAOKA, J.Phys.Soc.Jap. 30, 295 (1971).
- (52) K.SHIRAIISHI, A.HISHINUMA, Y.KATANO, T.TAOKA, J.Phys.Soc.Jap. Kernkont, Ann. 155 (1971).
- (53) K.SHIRAIISHI, A.HISHINUMA, Y.KATANO, T.TAOKA, J.Phys.Soc.Jap. 32, 4 (1972).
- (54) M.KIRITANI, N.YOSHIDA, Cris.Lat.Defects, 4, 83 (1973).
- (55) N.YOSHIDA, M.KIRITANI, J.Phys.Soc.Jap. 35, 1418 (1973).
- (56) M.KIRITANI, N.YOSHIDA, H.TAKATA, J.Phys.Soc.Jap. 36, 720 (1974).
- (57) J.H.CHEN, P.RAO, P.S.HO, Rad.Eff. 18, 157 (1973).
- (58) H.MUGHRABI, Z.f.Metallkunde, 57, 576 (1966).
- (59) K.HAUFFE "Oxidation of Metals" Plenum Press, New York (1965).
- (60) W.J.TEGART "Polissage electrolytique et chimique des metaux", Dunod, Paris (1960).
- (61) S.B.FISHER, Rad.Eff. 5, 239 (1970).
- (62) K.A.SHOAIB, R.L.SEGALL, Phil.Mag. 22, 1269 (1970).
- (63) L.E.THOMAS, Rad.Eff. 5, 183 (1970).
- (64) P.A.DOYLE, Phil.Mag. 30, 537 (1974).
- (65) P.B.HIRSCH, A.HOWIE, R.B.NICHOLSON, D.W.PASHLEY, y M.J.WHELAN, "Electron Microscopy of Thin Crystals" Butterworths, London (1965).
- (66) A.HOWIE, Proc.R.Soc. A271, 268 (1963).
- (67) M.WILKENS, Phys.stat.sol. 6, 939 (1964).
- (68) P.B.HIRSCH, A.HOWIE, M.J.WHELAN, Phil.Trans.R.Soc. A252, 499 (1960).
- (69) D.M.MAHER, B.C.EYRE, Proc.Conf.E.M.Roma, I, 373 (1968).
- (70) M.F.ASHBY, L.M.BROWN, Phil.Mag. 8, 1083 (1963).
- (71) F.KROUPA, Czech.J.Phys. B10, 284 (1960).
- (72) M.RÜHLE, M.WILKENS, U.ESSMAN, Phys.stat.sol. 11, 819 (1965).
- (73) M.RÜHLE, Phys.stat.sol. 19, 263 (1967).
- (74) M.RÜHLE, Phys.stat.sol. 19, 279 (1967).
- (75) M.WILKENS, M.RÜHLE, Phys.stat.sol.(b) 49, 749 (1972).
- (76) M.RÜHLE, IAEA-SM-120/B-2 Report. Viena (1969).
- (77) H.DIEPERS, J.DIEHL, Phys.stat.sol. 16, K109 (1966).

- (78) H.DIEPERS, J.DIEHL, Phys.stat.sol. 24, 235 (1967).
- (79) J.F.NANKIVELL, Brit.J.Appl.Phys. 13, 126 (1962).
- (80) J.F.NANKIVELL, Optik, 20, 171 (1963).
- (81) L.HOLLAND "Vacuum deposition of thin Films" Chapman and Hall Ltd. London (1966).
- (82) M.WILKENS, "Modern Diffraction and imaging techniques in material science" North Holland Pub.Co. (1970).
- (83) G.THOMAS, "Modern Diffraction and imaging techniques in material science" North Holland Pub.Co. (1970).
- (84) K.H.KATERBAU, M.RÜHLE, M.WILKENS, Proc.Int.Conf.E.M., Vol. I (Canberra, 1974).
- (85) A. WOLFENDER, Rad.Eff. 14, 225 (1972).
- (86) F.HÄUSSERMANN, Phil.Mag. 25, 537 (1972).
- (87) S.YAMAGUCHI, Werkstoffe u. Korrosion, 5, 325 (1974).
- (88) P.JESPERSHGARD and J.A.DAVIES, Can.J.Phys. 45, 2983 (1967).
- (89) K.L.MERKLE, L.R.SINGER, and J.R.WROBEL, Appl.Phys.Let. 17, 6 (1970).
- (90) M.RÜHLE and M.WILKENS, Proc.of the Vth Europ.Congress on Electron Microscopy; The Institute of Physics, London and Bristol, p. 416 (1972).
- (91) J.A.SIGLER and D.KUHLMANN-WILSDORF, cit. 8, p. 125.
- (92) M.RÜHLE, F.HÄUSSERMANN, and M.RAPP, Phys.stat.sol. 39, 609 (1970).
- (93) T.L.DAVIS, J.P.HIRSTH, J.Appl.Phys. 37, 2112 (1966).
- (94) T.L.DAVIS, J.Appl.Phys. 38, 3756 (1967).
- (95) K.C.RUSSELL, Acta Met. 19, 753 (1971).
- (96) J.L.KATZ, H.WIEDERSICH, The J.of Chem.Phys. 55, 1414 (1971).
- (97) K.C.RUSSELL, R.W.POWELL, Acta Met. 21, 187 (1973).
- (98) K.URBAN, Tesis doctoral. U. Stuttgart (1972).
- (99) M.IPOHORSKI, M.S.SPRING, Phil.Mag. 22, 1279 (1970).
- (100) N.YOSHIDA, M.KIRITANI, J.Phys.Soc.Jap. 35, 1418 (1973).
- (101) M.KIRITANI, N.YOSHIDA, Cryst.Latt.Defects 3, 83 (1973).
- (102) M.KIRITANI, N.YOSHIDA and H.TAKATA, J.Phys.Soc.Jap. 36, 720 (1974).
- (103) K.FARRELL, A.WOLFENDEN, R.T.KING, Rad.Eff, 8, 107 (1971).
- (104) J.TAKAMURA, "Lattice Defects in Quenched Metals", Academic Pressm New York-London, 521 (1965).
- (105) A.J.E.FOREMAN, Rad.Eff. 14, 175 (1972).
- (106) G.J.DIENES, G.H.VINEYARD, "Radiation effects in solids" New York, Interscience, 139 (1957).

- (107) D.SCHUMACHER, A.SEEGER, "Lattice Defects in Quenched Metals", Academic Press, New York-London, 15 (1965).
- (108) K.MISEK, P.VASEK, Proc.Int.Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals, Vol. 1, Pg. 19, Jülich (1968).
- (109) W.BAUER, Proc.Int.Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals, Vol. 1, Pg. 275, (1968).
- (110) M.RÜHLE, comunicación privada.
- (111) S.J.ROTHMAN, N.Q.LAM, R.SIZMANN, H.BISSWANGER, Rad.Effs. 20, 223 (1973).
- (112) V.C.KANNAN, G.THOMAS, J.Appl.Phys. 37, 2363 (1966).
- (113) O.KUHLMANN-WILSDORF y H.G.F.WILSDORF, J.Appl.Phys. 31, 516 (1960).
- (114) S.YOSHIDA, Y.SHIMOMURA, M.KIRITANI, J.Phys.Soc.Jap. 17, 1196 (1962).
- (115) R.M.J.COTTERILL y R.L.SEGALL, Phil.Mag. 8, 1105 (1963).
- (116) R.M.L.COTTERILL, Idem. ref. 104, 127 (1965).
- (117) W.J.TUNSTALL y P.J.GOODHEW, Phil.Mag. 13, 1259 (1966).
- (118) P.W.G.de JAGER, S.KRITZINGER y D.J.MARAIS, Phil.Mag. 25, 449 (1972).
- (119) K.URBAN, Phys.stat.sol.(a) 4, 761 (1971).
- (120) M.KIRITANI, N.YOSHIDA, H.TAKATA, J.Phys.Soc.Japan, 35, 306 (1973).
- (121) A.BOURRET, Phys.stat.sol.(a) 4, 813 (1971).
- (122) A.C.DAMASK, G.I.DIENES, Gordon and Breach Sc.Pub., New York and London (1963).
- (123) H.M.SIMPSON y R.L.CHAPLIN, Phys.Rev. 185, 958 (1969).
- (124) J.E.HARRIS, B.C.MASTERS, Phil.Mag. 13, 963 (1966).
- (125) J.E.HARRIS, B.C.MASTERS, Phil.Mag. 17, 217 (1968).
- (126) T.R.ANTHONY, "Radiation induced voids in Metals", Edt. J.W.Corbett y L.C.Ianniello, pg. 630, USAEC (1972).
- (127) T.E.VOLIN, R.W.BALLUFI, Phys.stat.sol. 25, 163 (1968).
- (128) J.FRIEDEL "Dislocations" Pergamon Press, Oxford (1965).
- (129) J.B.GIBSON, A.N.GOLAND, M.MILGRAM, G.H.VINEYARD, Phys.Rev. 120, 1229 (1960).
- (130) H.WOLLENBERGER y J.WURM, Phys.stat.sol. 9, 601 (1965).
- (131) M.J.MAKIN, Proc.Int.Conf.on Atomic Collisions in Solids, North-Holland, Publ. (1970).
- (132) M.KIRITANI, J.Phys.Soc.Japan, 19, 618 (1964).
- (133) J.R.BEELER, Proc.Int.Conf.on Vacancies and Interstitials in Metals, Vol. II, Pg. 598, Jülich (1968).